

**Análise de Camadas Epitaxiais  
Finas Crescidas Através de CBE  
Utilizando Curvas de Rocking  
E Varreduras Renninger**

***Rogério Valentim Gelamo***

Dissertação apresentada ao Instituto de Física Gleb  
Wataghin da Universidade Estadual de Campinas  
para a obtenção do Título de Mestre em Física.

**ORIENTADOR:** Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso

**Campinas, fevereiro de 2002.**





Dedico esta tese a meus pais, Dionízia e Antônio,  
a meus irmãos, Carlos, Eliane, Emerson e Osnei, e também a  
meus sobrinhos, Alan, Isis, Letícia, André, Tatiane e Carla.

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Difração de Raios-X do Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), com o auxílio financeiro da FAPESP e com o apoio do CNPq e CAPES

Agradeço especialmente ao Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso, pelas discussões, sugestões, paciência e pelo auxílio na minha formação.

## AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Cícero Campos pela ajuda e pelas discussões;

Ao professor Dr. Mauro M. Garcia de Carvalho pelas amostras de GaInP/GaAs e pelas discussões realizadas;

Ao Dr. Eduardo Abramof pelas medidas e discussões realizadas no LAS/INPE – São José dos Campos;

À professora Dra. Monica Cotta e ao Roberto Bortoleto (Borba) pelas medidas de AFM e auxílio nas interpretações.

A José Alfredo Fraymann, pela amizade, paciência e dedicação prestada em todo este período;

Ao amigo Dr. Marcelo Assaoka Hayashi (Massaroca) pelas explicações sobre equipamentos e programas de simulação, e por toda a amizade;

A todos os amigos da APGF (Sérgio DC/AC, Catalani, Laurretto (Cambé), Fernando Sato (Japers), Alex (Malex), Abdala, Nei, Pablo, Tércio, Pirota) e tantos outros que não cabem aqui, por toda a amizade, pelas besteiras tantas vezes ditas, pelo companheirismo e por todas as cervejas que já tomamos..... e ainda vamos tomar;

Aos alunos do LDRX, pela paciência;

Ao amigo Rodrigo Augusto Rubo pela amizade e também pelas cervejas (muitas por sinal).

## RESUMO

Neste trabalho, heteroestruturas semicondutoras com camadas finas de espessura variável de  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ , crescidas sobre substratos de  $\text{GaAs}(001)$  através da técnica de Epitaxia por Feixe Químico (CBE), foram analisadas por curvas de rocking e difração múltipla de raios-X.

Através das curvas de rocking em sistemas de duplo-cristal e também triplo-eixo, foi possível determinar a estrutura analisada com as composições, os parâmetros de rede perpendiculares e as espessuras das camadas que compõem cada uma das amostras. Camadas buffer de  $\text{GaAs}$  tensionadas e a presença de camadas interfaciais finas (13 a 20 Å) de  $\text{GaAs}_y\text{P}_{1-y}$  entre as camadas  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$  e buffer, foram obtidas das simulações das curvas de rocking, realizadas com programa baseado na teoria dinâmica de raios-X, fornecendo assim, os melhores ajustes para as curvas experimentais.

A técnica de difração múltipla de raios-X mostrou-se de extrema utilidade neste trabalho, pois as varreduras Renninger, em torno dos picos BSD, caso especial da difração múltipla em que o feixe secundário se propaga paralelamente à superfície da amostra, mostraram sensibilidade suficiente para a detecção dos picos híbridos que correspondem as contribuições de diferentes redes em uma única varredura. O ajuste desses picos com o programa baseado na difração múltipla<sup>[19]</sup>, permitiu a determinação dos parâmetros de rede paralelos às interfaces e a largura mosaico das camadas  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ , e de camadas interfaciais de  $\text{GaAs}_y\text{P}_{1-y}$ , que já haviam sido detectadas por curvas de rocking. Foram ainda obtidas topografias de superfície em todas as amostras, através de microscopia de força atômica, e o comportamento das curvas rugosidade média versus espessura foi relacionado à tensão na rede, provavelmente causada pela deformação tetragonal da rede cristalina das camadas de  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ .



## ABSTRACT

In this work, semiconductor heterostructures with thin  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$  layers of different thicknesses, grown on top of  $\text{GaAs}(001)$  substrates by the technique of Chemical Beam Epitaxy (CBE); were analyzed through rocking curves and x-ray multiple diffraction.

From the rocking curves obtained in a double-crystal and also triple-axes systems it was possible to determine the analyzed structure together with the compositions, the perpendicular lattice parameters and, the thicknesses of the layers in each sample.  $\text{GaAs}$  strained buffer layers as well as the occurrence of thin epitaxial  $\text{GaAs}_y\text{P}_{1-y}$  (13 to 20 Å) surface layers between the  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$  epilayers and the buffer were obtained from the rocking curve simulations with the x-ray dynamical theory program, giving rise to the best match for the experimental curves.

The x-ray multiple diffraction technique has been of great utility in this work since the Renninger scan portions with the BSD peaks, special MD cases in which the secondary beam is propagated parallel to the sample surface, have provided enough sensitivity to detect the hybrids peaks. These peaks correspond to contributions of the different lattices (substrate or layer) in the same Renninger scan. The adjustment of these peaks with the program<sup>[19]</sup> based on the MD phenomenon has provided to obtain the lattice parameters (substrate and layer) parallel to the interface and the mosaic spread of the  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$  layers and of the  $\text{GaAs}_y\text{P}_{1-y}$  thin interface layers, that have already been detected by the rocking curves. Surface topography of all samples were also obtained by atomic force microscopy and it was possible to relate the behavior of the average roughness curves as a function of the layer thickness to the lattice strain, probably caused by the tetragonal distortion of the  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$  layer crystalline lattices.

## ÍNDICE

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>5</b>
<b>2. TEORIA .....</b>	<b>9</b>
2.1. MATERIAIS SEMICONDUTORES E SUAS APLICAÇÕES .....	9
2.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DE ALTA RESOLUÇÃO (HRXRD) .....	11
2.3. DIFRAÇÃO MÚLTIPLA DE RAIOS-X .....	18
2.3.1. Caso BSD (Bragg Surface Diffraction) da DM .....	23
2.3.2. Transferência de Energia na DM e Modelos Cristalinos .....	24
2.3.3. As Reflexões Híbridas .....	28
<b>3. EXPERIMENTAL .....</b>	<b>30</b>
3.1. EQUIPAMENTOS UTILIZADOS .....	30
3.2. DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS UTILIZADAS .....	31
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>33</b>
4.1. CURVAS DE ROCKING USANDO REFLEXÕES SIMÉTRICAS .....	33
4.2. CURVAS DE ROCKING (REFLEXÕES ASSIMÉTRICAS) .....	50
4.3. DIFRAÇÃO MÚLTIPLA DE RAIOS-X .....	53
4.3.1. Amostras com Parâmetros de Rede Casados (Ajustados) .....	53
4.3.2. Amostras com Parâmetros de Rede Descasados (Desajustados) .....	63
4.4. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA - (AFM) .....	74
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>76</b>
<b>6. BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>78</b>

## LISTA DE FÍGURAS

<b>Figura 1:</b> Estrutura tipo blenda de zinco (ZnS). .....	9
<b>Figura 2:</b> Relação entre o gap de energia e parâmetro de rede para alguns compostos semicondutores.....	10
<b>Figura 3:</b> Representação da montagem de DC para uma geometria paralela (+-) .....	14
<b>Figura 4:</b> (a) Diagramas de Du Mond correspondente a dois cristais perfeitos numa montagem (+-) paralela. (b) com a rotação local da rede no segundo cristal e (c) com uma dilatação local no segundo cristal.....	15
<b>Figura 5:</b> (a)Montagem dispersiva (++) para um sistema de duplo-cristal. (b) Diagrama de Du Mond correspondente. ....	16
<b>Figura 6:</b> RC feitas na amostra GaInP/GaAs (# 1510) utilizando a geometria (a) dispersiva (++) e (b) não dispersiva(+), para a reflexão (004).....	17
<b>Figura 7:</b> Representação do sistema de TE. ....	18
<b>Figura 8:</b> Representação no espaço recíproco do caso de difração de dois feixes (a), e da difração múltipla, caso de três feixes (b). $H_{21} = H_{02} - H_{01}$ é o vetor de acoplamento. ....	20
<b>Figura 9:</b> Varredura Renninger em substrato de GaAs. ....	22
<b>Figura 10:</b> Representação planar de um caso de três feixes da Difração Múltipla, sendo o feixe secundário de superfície.....	24
<b>Figura 11:</b> Processos de transferência de energia entre o feixe incidente e secundário nos modelos de (a) cristal mosaico e (b) cristal quase perfeito. ....	25
<b>Figura 12:</b> O agregado de pontos T em cristais quase perfeitos, onde cada bloco tem dimensão suficiente para definir um ponto T. ....	27
<b>Figura 13:</b> Caminhos de DM envolvendo reflexões secundárias 02 e acoplamento 21. ....	29
<b>Figura 14:</b> Curvas de rocking para as amostras a)1350 e b)1509 na direção 004, experimental e simulada, obtida em sistema de triplo-eixo.....	34
<b>Figura 15:</b> Curvas de rocking para as amostras a)1350 e b)1509 na direção 004, experimental e simulada, obtida em sistema de triplo-eixo.....	36
<b>Figura 16:</b> Possível estrutura obtida para a amostra #1350 através de RC. ....	37
<b>Figura 17:</b> Possível estrutura obtida para a amostra #1509 através de RC. ....	37
<b>Figura 18:</b> RC para amostra #1509 (250 Å) utilizando os dois sistemas a) TE e b) DC. ....	39
<b>Figura 19:</b> Curvas de rocking para as amostras a)1349 e b)1507 na direção 004, experimental e simulada, obtida em sistema de duplo-cristal.....	41
<b>Figura 20:</b> Possível estrutura obtida para a amostra #1349 através de RC. ....	42
<b>Figura 21:</b> Possível estrutura obtida para a amostra #1507 através de RC. ....	43
<b>Figura 22:</b> Curvas de rocking para as amostras a)1351 e b)1508 na direção 004, experimental e simulada, obtida em sistema de duplo-cristal.....	44
<b>Figura 23:</b> Possível estrutura obtida para a amostra #1351 através de RC. ....	45
<b>Figura 24:</b> Possível estrutura obtida para a amostra #1508 através de RC. ....	46
<b>Figura 25:</b> Curvas de rocking para as amostras a)1352 e b)1510 na direção 004, experimental e simulada, obtida em sistema de duplo-cristal.....	47
<b>Figura 26:</b> Possível estrutura obtida para a amostra #1352 através de RC. ....	48
<b>Figura 27:</b> Possível estrutura obtida para a amostra #1510 através de RC. ....	48

<b>Figura 28:</b> Geometria utilizada na determinação dos planos assimétricos de um cristal GaAs(001). Aqui os planos 115 é que serão medidos através de curvas de rocking. ....	<b>51</b>
<b>Figura 29:</b> Varredura $\omega$ assimétrica para a amostra 1510 nas geometrias de incidência rasante a) e de saída rasante b) .....	<b>52</b>
<b>Figura 30:</b> Varredura Renninger feita na amostra 1351 em torno do espelho de $0^\circ$ no substrato, a) pico (1-11) e b) pico (-111). ....	<b>55</b>
<b>Figura 31:</b> Varredura Renninger feita na amostra 1351 em torno do espelho de $0^\circ$ na camada, a) pico (1-11) e b) pico (-111). ....	<b>56</b>
<b>Figura 32:</b> Varredura Renninger feita na amostra 1350 em torno do espelho de $0^\circ$ no substrato, a) pico (1-11) e b) pico (-111). ....	<b>58</b>
<b>Figura 33:</b> Varredura Renninger feita na amostra 1350 em torno do espelho de $0^\circ$ na camada, a) pico (1-11) e b) pico (-111). ....	<b>59</b>
<b>Figura 34:</b> Varredura Renninger feita na amostra 1352 em torno do espelho de $0^\circ$ no substrato, a) pico (1-11) e b) pico (-111). ....	<b>61</b>
<b>Figura 35:</b> Varredura Renninger feita na amostra 1508 em torno do espelho de $0^\circ$ no substrato, a) pico (1-11) e b) pico (-111). ....	<b>64</b>
<b>Figura 36:</b> Varredura Renninger feita na amostra 1508 em torno do espelho de $0^\circ$ na camada, a) pico (1-11) e b) pico (-111). ....	<b>65</b>
<b>Figura 37:</b> Varredura Renninger feita na amostra 1509 em torno do espelho de $0^\circ$ no substrato, a) pico (1-11) e b) pico (-111). ....	<b>67</b>
<b>Figura 38:</b> Varredura Renninger feita na amostra 1509 em torno do espelho de $0^\circ$ na camada, a) pico (1-11) e b) pico (-111). ....	<b>68</b>
<b>Figura 39:</b> Varredura Renninger feita na amostra 1510 em torno do espelho de $0^\circ$ no substrato, a) pico (1-11) e b) pico (-111). ....	<b>70</b>
<b>Figura 40:</b> Varredura Renninger feita na amostra 1510 em torno do espelho de $0^\circ$ na camada, a) pico (1-11) e b) pico (-111). ....	<b>71</b>
<b>Figura 41:</b> Topografias obtidas através de AFM em um substrato de GaAs e nas amostras 1349, 1352, 1507 e 1510. ....	<b>74</b>
<b>Figura 42:</b> Comportamento da rugosidade média em função da espessura das camadas de GaInP. ....	<b>75</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Identificação das amostras com suas respectivas espessuras. ....	<b>32</b>
<b>Tabela 2:</b> Estruturas e composições das camadas nas amostras utilizadas.....	<b>49</b>
<b>Tabela 3:</b> Valores obtidos para o parâmetro de rede perpendicular das camadas nas amostras analisadas. ....	<b>49</b>
<b>Tabela 4:</b> Valores das espessuras obtidas através das taxas de crescimento e das simulações dos resultados experimentais, para as camadas buffer e GaInP. ....	<b>50</b>
<b>Tabela 5:</b> $a_{//}$ e largura mosaico obtidos através de DM para as amostra com parâmetros de rede supostamente ajustados. O $a_{\perp}$ foi obtido através de RC. ....	<b>62</b>
<b>Tabela 6:</b> $a_{//}$ e largura mosaico obtidos através de DM para as amostra com parâmetros de rede supostamente desajustados. O $a_{\perp}$ foi obtido através de RC. ....	<b>72</b>
<b>Tabela 7:</b> Valores de $a_{//}$ e $a_{\perp}$ para a amostra 1510 obtidos com as três técnicas utilizadas neste trabalho. ....	<b>73</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da pesquisa em optoeletrônica tem exigido cada vez mais a produção de materiais de alta qualidade para dispositivos, e portanto, torna-se de grande importância o ciclo preparação/caracterização/preparação, onde o estágio de caracterização gera os dados essenciais para que o grupo empenhado no crescimento de cristais possa aperfeiçoar o seu processo de preparação. Os raios-X representam uma técnica útil para caracterizar a natureza estrutural das interfaces camada epitaxial/substrato ou camada/camada, devido a sua propriedade de penetração nos materiais e habilidade em detectar pequenas deformações nas redes cristalinas.

Camadas epitaxiais de pequena espessura já foram analisadas através de técnicas de difração de raios-X (principalmente utilizando-se difratômetros de duplo-cristal) e a investigação quanto ao efeito da espessura de camadas epitaxiais nos perfis dos picos difratados pôde então ser feita, indicando a difração de raios-X como uma ferramenta de extrema utilidade no estudo de estruturas desse tipo<sup>[1][2]</sup>. Outros trabalhos foram feitos com a finalidade de se analisar a formação de ligas não desejadas nas interfaces de camadas epitaxiais semicondutoras em estruturas como poços quânticos (MQW) e super-redes (superlattices)<sup>[3][4]</sup>.

A difração de raios-X de alta resolução tem sido usada também no estudo de heteroestruturas e super-redes, onde é necessário o uso de difratômetros para monocristais com sistemas de duplo ou triplo-eixos, fornecendo assim, condições para a realização de uma das técnicas mais utilizadas, a varredura  $\omega$  (curvas de rocking).

Em uma primeira e mais rápida análise é possível obter-se da curvas de rocking, informações a respeito de parâmetros básicos da estruturas epitaxiais, tais como, o descasamento de parâmetros de rede, as tensões nas redes, a composição e a espessura das camadas. Com um pouco mais de trabalho, torna-se possível, usando simulações feitas a partir da teoria dinâmica da difração de raios-X<sup>[1]</sup>, obter-se informações mais detalhadas com respeito às interfaces presentes nas amostras. Em amostras com compostos ternários e quaternários, onde o parâmetro de rede é

relacionado à composição, podemos determinar variações nessa composição ao longo da espessura da camada<sup>[2],[5],[6],[7]</sup>.

Na técnica de duplo cristal, quando o monocromador, que é um cristal referência de muito boa perfeição cristalográfica, é do mesmo material da amostra a ser analisada, e utiliza a mesma reflexão que a amostra, tem-se a chamada geometria não-dispersiva. Nesses sistemas, a intensidade medida é a intensidade integrada sobre a direção normal ao plano de difração, que é espalhada sobre uma larga faixa do ângulo de aceitação do detector, sendo que essa intensidade é função do ângulo de incidência e representa a varredura  $\omega$  (curvas de rocking). Portanto, obtém-se informação naquela direção normal, ou seja, em uma dimensão.

A utilização de programas de simulação baseados nas equações de Takagi-Taupin<sup>[8],[9],[11]</sup>, será de extrema utilidade neste trabalho como uma primeira caracterização das amostras aqui analisadas. A simulação será feita com base nas medidas de curvas de rocking, obtidas em geometria de alta resolução, em sistemas de duplo-cristal e triplo-eixo, para fornecer informação sobre a composição, espessura e tensão na rede cristalina.

Numa experiência típica de difração em que um feixe incide na amostra e é difratado pelos planos cristalográficos, normalmente paralelos à superfície (caso de dois feixes), a informação que pode ser obtida é sempre unidimensional. Por outro lado, pode-se também obter informação bidimensional, perpendicular e paralelamente à superfície, se duas reflexões assimétricas com relação à superfície da amostra forem medidas, em geometrias de incidência ou saída rasante. Entretanto, existe a possibilidade de se obter informação tridimensional sobre a rede cristalina de amostras, principalmente no caso de estruturas epitaxiais, utilizando a técnica de difração múltipla (DM), onde o feixe difratado por planos geralmente paralelos à superfície da amostra, é refletido por mais de um conjunto de planos cristalográficos no seu interior. Esta técnica fornece a possibilidade de se obter mais informação sobre a(s) rede(s) cristalina(s) analisada(s), pois considera os feixes difratados por planos com diversas orientações dentro do cristal, inclusive com propagação paralela à superfície, possuindo grande sensibilidade a pequenas deformações da rede que aparecem como variações na simetria dos diagramas medidos, além de não exigir ambiente especial de

medida e ser uma técnica não destrutiva. Por todas essas vantagens, a difração múltipla de raios-X vem se tornando uma técnica de grande potencial para o estudo de sistemas heteroepitaxiais<sup>[12]</sup>.

Na técnica de difração múltipla de raio-X, o cristal é ajustado em relação feixe incidente para produzir a difração pelos planos paralelos à superfície da amostra, que são chamados de primários. Durante a rotação  $\phi$  da amostra em torno da normal aos planos primários, outros planos inclinados com relação à superfície, chamados secundários, entram simultaneamente em condição de difração com os primários. A técnica de difração múltipla de raios-X (DM) tem sido aplicada na medida precisa de parâmetros de rede de monocristais, no estudo de perfeição cristalina, como por exemplo, na resolução das distorções tetragonais induzidas pelo crescimento em componentes opto-eletrônicos<sup>[16]</sup>.

Outra característica fundamental das varreduras Renninger é a presença de espelhos de simetria. A posição relativa entre os picos em torno dos espelhos é extremamente sensível à mudanças na simetria da rede, servindo como parâmetro para análise de possíveis deformações da rede cristalina.

Para este trabalho com camada epitaxiais finas, será fundamental a ocorrência de um caso especial da DM, envolvendo três feixes simultâneos: incidente, primário e secundário, que é denominado BSD<sup>[14]</sup> (Difração Bragg-Superfície), em que a propagação do feixe secundário se dá em condição de extrema assimetria, paralelamente aos planos primários, isto é, à superfície da amostra. Este caso da DM, fornece informação com relação à superfície e também às interfaces na amostra, desde que este feixe (secundário) propaga-se sob essa condição de paralelismo com a superfície/interface das amostras, neste caso, de camadas crescidas sobre substratos de GaAs(001). Existem alguns trabalhos<sup>[15][16][17][18]</sup> na literatura, fruto do esforço, principalmente do nosso Grupo, em que picos BSD foram usados na análise de sistemas epitaxiais. Além disso, um programa para ajuste dos perfis de picos experimentais nas varreduras Renninger e também nas combinadas  $\omega:\phi$  foi desenvolvido por Morelhão e Cardoso<sup>[19]</sup>, e tem sido aplicado com sucesso em vários casos<sup>[17],[18]</sup>. Neste programa, utiliza-se o modelo de cristal quase-perfeito e a qualidade cristalina é analisada através das larguras à meia altura nas direções paralela ( $W\phi$ ) e



perpendicular ( $W\omega$ ) à superfície da amostra, e uma descrição mais detalhada será mostrada adiante.

Quando a difração múltipla é utilizada na análise de estruturas epitaxiais, dependendo das relações entre parâmetros de rede camada/substrato e da geometria escolhida para a análise, podem aparecer nas varreduras Renninger para o substrato ou camada, picos extras além dos esperados, que são denominados de reflexões híbridas<sup>[15]</sup>, já detectados em vários sistemas epitaxiais e que nos sistemas baseados no GaAs(001), podem vir a ocorrer junto ao pico de superfície (caso BSD), por ser ele o mais intenso da varredura. Essa reflexão híbrida ocorre quando, numa determinada varredura Renninger feita, por exemplo para o substrato de uma amostra, observa-se o surgimento de pico(s) extra(s) relativo à(s) camada(s) e vice-versa. Portanto, é possível que uma varredura possa transportar informação simultânea sobre a(s) camada(s) e o substrato. O programa acima citado é o único para a técnica de DM que permite levar em conta os efeitos de reflexões híbridas no tratamento de dados experimentais, isto é, considerar-se o efeito da interação entre as redes cristalinas da camada e do substrato.

O objetivo do presente projeto é a análise de camadas epitaxiais de pequena espessura crescidas por Epitaxia de Feixe Químico (CBE) utilizando as técnicas de difração de raios-X através das curvas de rocking e suas simulações e da difração múltipla de raios-X, com as varreduras Renninger e ajuste de picos. Pretende-se estudar o efeito da espessura e das condições do substrato no crescimento dessas camadas. Serão investigadas reflexões secundárias BSD para a obtenção de informações não disponíveis por outras técnicas, como por exemplo, a perfeição cristalina na superfície dessas camadas finas e também na superfície do substrato, o que caracteriza a interface entre camada e substrato. Finalmente, a técnica de microscopia de força atômica (AFM) soma-se aqui às técnicas de difração de raios-X no estudo das camadas epitaxiais de baixa espessura, fornecendo informação a respeito da rugosidade média através da topografia da camada mais externa, neste caso, a camada de  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ .

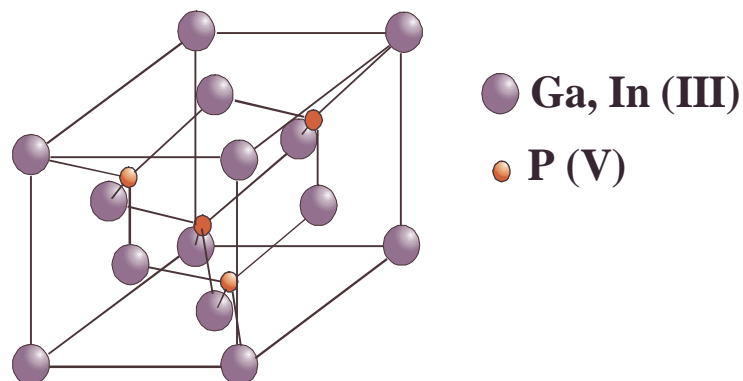
## 2. TEORIA

Neste capítulo faremos uma descrição conceitual dos materiais semicondutores que serão aqui analisados, em especial a liga binária composta de GaAs e a liga ternária formada a partir de  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ . Será feita também a descrição da teoria necessária para a descrição dos fenômenos de difração de raios-X (curvas de rocking e difração múltipla de raios-X) em materiais monocristalinos.

### 2.1. Materiais Semicondutores e Suas Aplicações

Semicondutores são condutores eletrônicos com valores de resistividade elétrica, geralmente, no intervalo de  $10^{-2}$  a  $10^9$  ohm-cm à temperatura ambiente, numa faixa intermediária entre bons condutores ( $10^{-6}$  ohm-cm) e isolantes ( $10^{14}$  a  $10^{22}$  ohm-cm). Os dispositivos fabricados com base em propriedades de semicondutores são, transistores, retificadores, moduladores, detectores, termistores e fotocélulas.

Compostos semicondutores típicos são, entre outros, aqueles formados pelos componentes III-V da tabela periódica, como o GaAs e o InSb. Esses compostos cristalizam-se numa estrutura do tipo blenda de zinco (ZnS), que por sua vez é obtida da estrutura do diamante, pela substituição dos átomos de Zn e S alternadamente. Esta estrutura consiste de duas sub-redes cúbicas de face centrada interpenetradas, deslocadas de  $a/4$  na direção [111], da diagonal principal do cubo, sendo uma das redes ocupada por átomos do grupo III e a outra por átomos do grupo V.



*Figura 1: Estrutura tipo blenda de zinco (ZnS).*

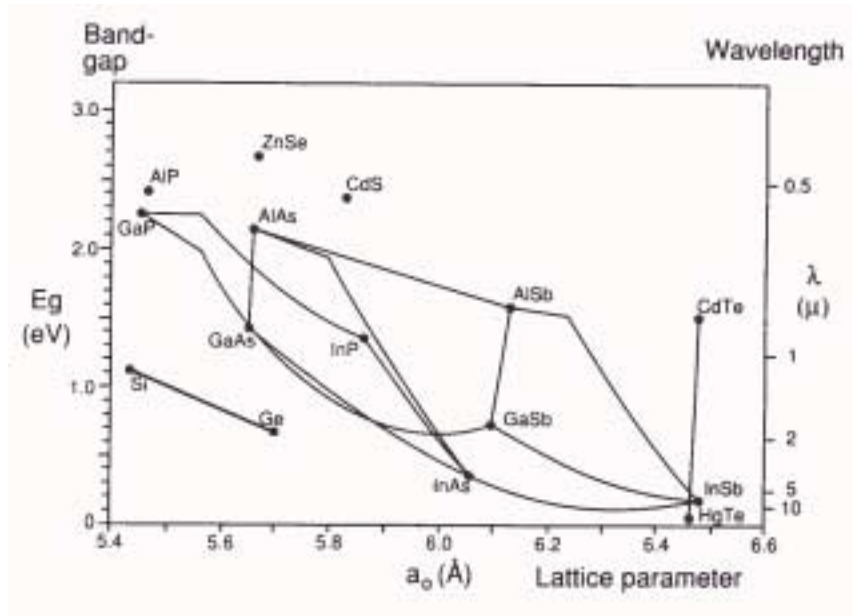
Camadas epitaxiais de ligas ternárias e quaternárias feitas à partir de semicondutores da família III-V, demonstram algumas propriedades interessantes do ponto de vista científico, além da grande aplicabilidade tecnológica, onde vem sendo utilizadas na produção de dispositivos optoeletrônicos e de alta velocidade como lasers de diodo, fotodetectores e transistores de efeito de campo.

As propriedades ópticas e elétricas desses compostos semicondutores estão relacionadas a sua composição. Existe também uma relação entre a composição e seu parâmetro de rede, que pode ser obtida à partir da equação (1)<sup>[20]</sup>, e de modo geral, a figura 2 fornece essa mesma informação para diversos materiais semicondutores. Para os compostos III - V relativos ao nosso caso,  $Ga_xIn_{1-x}P$  e  $GaAs_yP_{1-y}$  então, a equação se torna

$$a_{Ga_xIn_{1-x}P} = a_{GaP} \cdot x + a_{InP} \cdot (1 - x) \quad (1-a)$$

$$a_{GaAs_yP_{1-y}} = a_{GaAs} \cdot y + a_{GaP} \cdot (1 - y) \quad (1-b)$$

onde:  $a_{InP} = 5,8687 \text{ \AA}$ ;  $a_{GaP} = 5,4505 \text{ \AA}$ ;  $a_{GaAs} = 5,6534 \text{ \AA}$  .



**Figura 2:** Relação entre o gap de energia e parâmetro de rede para alguns compostos semicondutores.

Uma típica estrutura epitaxial consiste de diversas camadas finas (monocamadas) de um determinado composto crescidas sobre um substrato. A espessura dessa camada pode variar de alguns poucos angstroms indo até alguns

micrometros. Pode ser crescida de forma a intercalar vários camadas de diferentes materiais, como GaAs/InGaP/GaAs/InGaP etc, formando as chamadas estruturas de super-redes.

Parâmetros relativos as camadas epitaxiais, tais como: composição; espessura; tensão e relaxação; perfeição cristalina; qualidade da interface, podem ser, em princípio, estudadas por técnicas de difração de raios-X de alta resolução (HRXRD) com a finalidade de se obter a melhor caracterização possível dessas estruturas.

## **2.2. Difração de Raios-X de Alta Resolução (HRXRD)**

Por volta dos anos 70, a caracterização estrutural de cristais crescidos epitaxialmente, com íons implantados e termicamente difundidos, tornou-se ainda mais importante na fabricação de dispositivos de estado sólido, tais como, diodos laser e circuitos integrados. Sendo assim, técnicas de difração de raios-X utilizando o modo reflexão (caso Bragg) foi empregada com sucesso para tais propósitos.

A técnica de medida denominada de curva de rocking é uma das técnicas mais utilizadas e versáteis no estudo de camadas epitaxiais monocristalinas<sup>[19][20]</sup>. Pode ser realizada de tal forma que venha a fornecer alta resolução nos resultados experimentais, sendo também, às vezes, chamada de técnica de alta resolução de difração de raios-X (HRXRD). Possui características interessantes do ponto de vista experimental tais como:

- técnica não destrutiva;
- fornece informações estruturais das amostras analisadas com boa resolução;
- relativa rapidez na execução de medidas, sem nenhuma necessidade de preparação prévia da amostra.

Na verdade esta técnica é anterior aos anos 70, sendo mais antiga portanto, e com o decorrer dos anos, motivou vários cientistas a desenvolver teorias<sup>[21][22][23][24][25][26]</sup> com a finalidade de descrever a difração pelas curvas cristalinas. Destaca-se aqui, os trabalhos desenvolvidos por Takagi e Taupin<sup>[24][25][26]</sup>, que contribuíram enormemente com a teoria de difração de raios-X, através da teoria dinâmica, considerando imperfeições com a profundidade nos cristais.

As equações desenvolvidas por Takagi e Taupin vem sendo utilizadas desde então, com a finalidade de interpretar os resultados de curvas de rocking (RC). Estas equações (2-a e 2-b) são a primeira aproximação para a equação de onda de Maxwell (ou Schrödinger) para uma onda de raios-X (ou elétrons) propagando-se num meio cristalino periódico, fornecendo assim, a razão das amplitudes dos feixes incidentes e difratados, em função da profundidade no cristal analisado. Sendo as equações

$$i \frac{\lambda}{\pi} \frac{\partial D_o}{\partial s_o} = p \chi_{-h} D_h \quad (2-a)$$

$$i \frac{\lambda}{\pi} \frac{\partial D_h}{\partial s_h} = p \chi_h D_{oi} - 2 \beta_h D_h \quad (2-b)$$

tem-se que,

$p$  = fator de polarização;

$\lambda$  = comprimento de onda da radiação utilizada;

$\chi = 4\pi \cdot$  permissividade dielétrica;

$$\chi_h = -\frac{r_e \chi^2}{\pi} \frac{F_h}{V_c};$$

$r_e$  = raio clássico do elétron;

$F_h = F_h' + iF_h'' \Rightarrow$  fator de estrutura do cristal (componente complexa);

$V_c$  = volume da célula unitária;

$\beta_h$  = parâmetro relacionado à tensão na rede cristalina provocada pelo descasamento das redes.

Em estruturas epitaxiais, considera-se que a tensão na rede e a composição dos elementos que venham a compor o material, variam com a profundidade. Substituindo os seguintes termos  $\partial / \partial s_o = \gamma_o d/dz$  e  $\partial / \partial s_h = -\gamma_h d/dz$  (aqui,  $z$  é o eixo de coordenadas paralelo à normal a superfície da amostra) nas equações (2-a) e (2-b), estas são reduzidas a uma única equação diferencial com a forma

$$i \frac{\sqrt{\gamma_o |\gamma_h|}}{\sigma} \frac{dX}{dz} = DX^2 + 2CX + B \quad (3)$$

onde

$X$  = amplitude de espalhamento;

$$B = -\frac{pF_h}{F_h'};$$

$$C = -\frac{\pi\sqrt{|b|}}{\lambda\sigma}\beta_h;$$

$$D = -\frac{pF_{-h}}{F_h'};$$

$$\sigma = \frac{r_e\lambda}{V_c}F_h'.$$

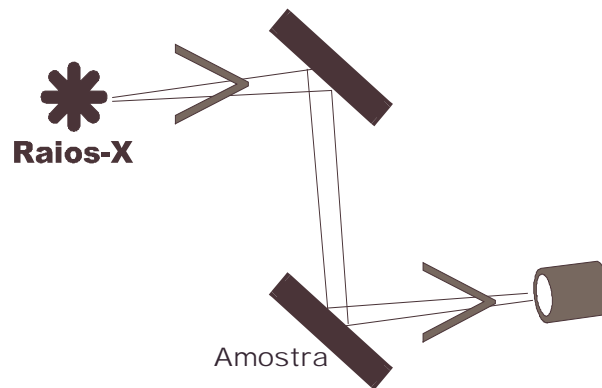
O programa utilizado na simulação das RC, se utiliza basicamente destas equações da teoria dinâmica aqui apresentadas, onde temos como principais parâmetros de entrada, o comprimento de onda da radiação empregada, o tipo de polarização da radiação, a reflexão primária do plano medido, o número de camadas existente na amostra, os elementos que formam cada camada, a composição em função das variáveis empregadas ( $x$  ou  $y$ ), que posteriormente fornecem os valores dos parâmetros de rede através da equação 1. Outro parâmetro de entrada do programa são os percentuais de tensão e relaxação das camadas.

Numa dada RC feita para uma determinada estrutura epitaxial, utiliza-se os valores da separação angular (se houver) entre os picos da camada e do substrato, bem como o alargamento desses picos e as franjas de interferência (oscilações, satélites, etc) que venham ocorrer, para as análises das estruturas existentes na amostra.

Nesta técnica (RC), é necessário que se tenha uma boa sensibilidade à tensões na rede, causadas por defeitos que surgem durante o crescimento e podem vir a ocasionar um mudança no parâmetro de rede médio. As montagens mais utilizadas e que atendem a esse requisito básico, são as técnicas de duplo-cristal (DC) e triplo-eixo (TE).

A montagem mais utilizada para a realização de curvas de rocking é o chamado sistema de DC. Trata-se de uma montagem relativamente fácil de ser implementada e

de baixo custo, onde um cristal, com alta perfeição cristalina, é colocado na saída de um colimador, sintonizado em uma certa reflexão, monocromatizando o feixe de raios-X incidente. O cristal a ser analisado (amostra) recebe a radiação difratada pelo primeiro cristal (monocromador) e sofre o movimento angular na direção  $\omega$ , em torno da normal ao planos difratantes, e finalmente o feixe difratado pela amostra segue então em direção ao detector. A melhor resolução neste sistema é obtida quando os dois cristais (monocromador e amostra) são de mesmo material, sendo também usada a mesma reflexão (mesmos planos difratantes) para os dois. Esta é a chamada geometria não-dispersiva e uma dessas montagens está disponível no Laboratório de Difração de Raios-X do IFGW/UNICAMP.

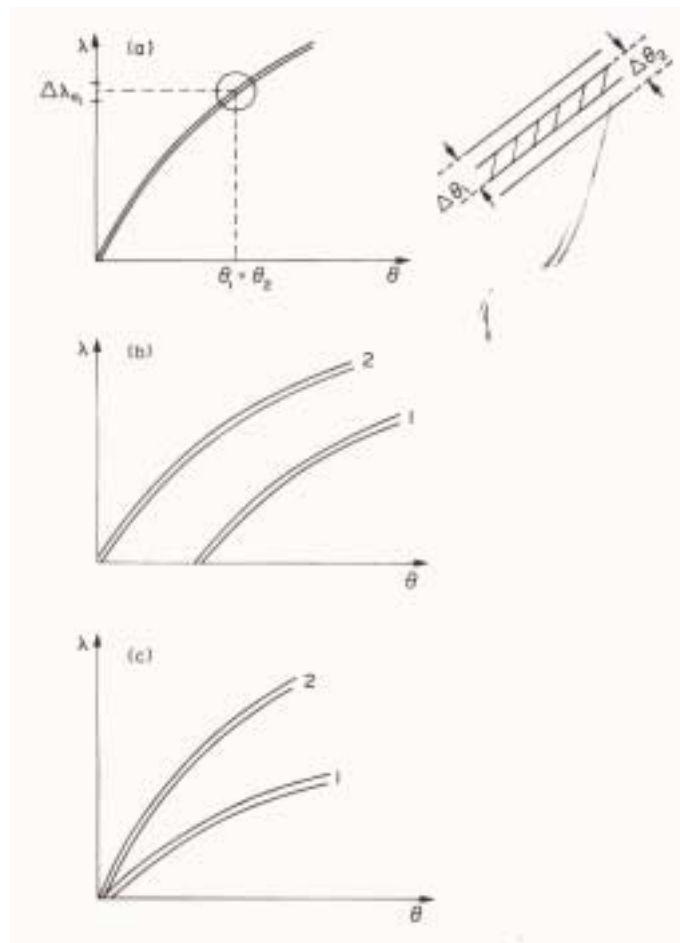


*Figura 3: Representação da montagem de DC para uma geometria paralela (+-).*

Ainda no sistema de DC, se os planos de Bragg dos dois cristais forem ajustados de tal forma a ficarem exatamente paralelos, e desde que tenham o mesmo espaçamento interplanar, teremos então uma montagem de extrema sensibilidade à distorções ou desorientações das redes cristalinas<sup>[28]</sup>.

O diagrama de Du Mond<sup>[28]</sup> pode ser usado para entender a diferença que as diferentes geometrias exercem nos perfís de difração. Esse diagrama nada mais é que uma representação dos ângulos nos quais a reflexão de Bragg ocorre para vários comprimentos de onda da radiação usada, como é mostrado na figura 4. Ou seja, trata-se de uma representação gráfica da lei de Bragg. Observa-se através da figura 4-a, que no caso em que ocorre sobreposição das curvas, haverá reflexão simultânea de planos cristalográficos de mesma direção mas em cristais diferentes (monocromador e

amostra), sendo assim, a sobreposição ocorrerá para todos os valores de  $\lambda$  e  $\theta$ , e portanto, a área sombreada da figura 4-a nada mais é que a convolução das reflexões dos dois cristais.



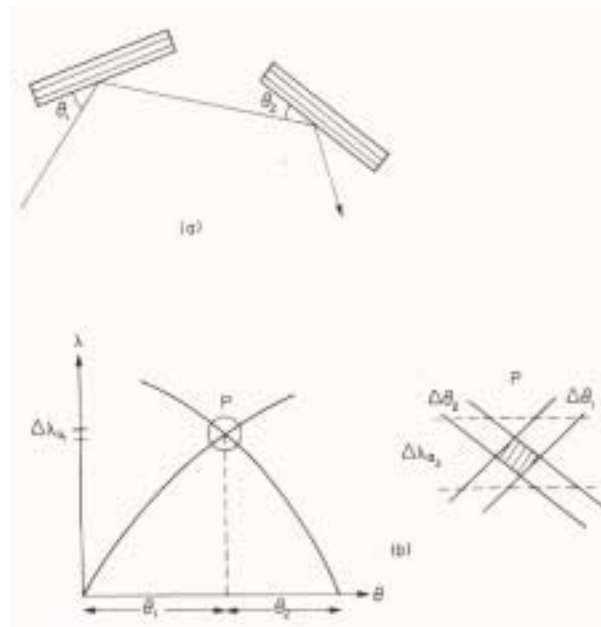
**Figura 4:** (a) Diagramas de Du Mond correspondente a dois cristais perfeitos numa montagem (+-) paralela. (b) com a rotação local da rede no segundo cristal e (c) com uma dilatação local no segundo cristal.

A montagem (+ - ) é chamada não-dispersiva, possuindo a melhor resolução numa montagem DC, onde é necessário que os cristais sejam de mesmo material e estejam sintonizadas na mesma reflexão. Caso haja uma desorientação local (amostra e monocromador em reflexões ou materiais diferentes), as curvas de difração no diagrama poderão estar deslocadas umas das outras, e portanto sem sobreposição para qualquer  $\lambda$  e  $\theta$ , resultando numa diminuição da resolução do sistema que é



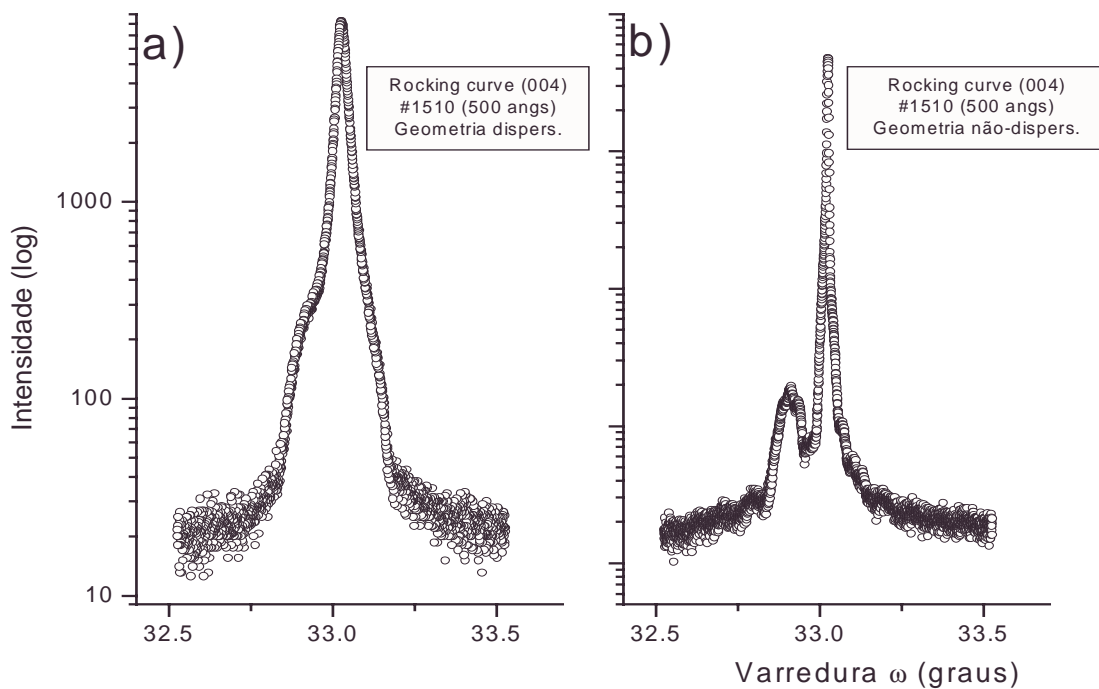
mostrada na figura 4-b. Caso a amostra tenha uma distorção na sua rede isso também fará com que sua curva de difração seja também diferente da curva do monocromador, acarretando também perda de resolução como indicado na figura 4-c.

Há ainda um outro tipo de montagem (+ +) ou (- -), onde não ocorre emparelhamento simultâneo dos planos de Bragg para os dois cristais, sendo o respectivo diagrama de Du Mond mostrado na figura 5. Neste caso, observa-se que a sobreposição das curvas, ou seja, a difração, ocorre somente para uma estreita faixa de comprimentos de onda, sendo esta a chamada geometria dispersiva. Agora o intervalo  $\Delta\lambda$  difratado é muito menor do que a largura natural das linhas características. Quando o cristal é localmente desorientado, o ponto de intersecção P, melhor visualizado na figura 5-b, se move ao longo das curvas e portanto dentro do intervalo da largura de linha característica, produzindo uma mudança muito pequena no contraste observado.



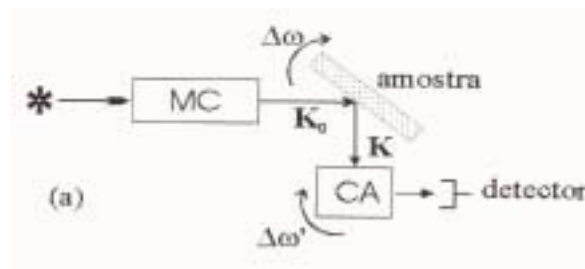
**Figura 5:** (a) Montagem dispersiva (+ +) para um sistema de duplo-cristal. (b) Diagrama de Du Mond correspondente.

Na figura 6 são mostradas duas RC de uma mesma amostra (1510) feitas no sistema DC do LDRX/UNICAMP. Em 6-a temos a medida feita utilizando-se a geometria dispersiva (+ +) na reflexão (004), já em 6-b temos a RC feita na geometria não dispersiva (+ -) utilizando a mesma reflexão (004). É indiscutível o ganho em resolução da medida feita na geometria não-dispersiva, onde se observa que o pico da camada fica muito melhor resolvido neste sistema. Todas as RC utilizadas nesse trabalho serão feitas no sistema de melhor resolução, ou seja, no arranjo não dispersivo (+ -) para a reflexão (004), uma vez que esta é a reflexão em que se encontra alinhado e fixo o cristal monocromador de GaAs da montagem de DC no LDRX/UNICAMP.



**Figura 6:** RC feitas na amostra GaInP/GaAs (# 1510) utilizando a geometria (a) dispersiva (++) e (b) não dispersiva(+ -), para a reflexão (004).

Uma outra montagem que fornece alta resolução em RC é o chamado sistema de triplo-eixo (TE) mostrado na figura 7. Nesta montagem, um terceiro cristal é colocado em um terceiro eixo, logo após a amostra e antes do detector, sendo este cristal também de alta perfeição cristalográfica e do mesmo material do cristal usado como monocromador. Esta montagem fornece maior resolução que a de DC, pois qualquer alargamento que venha a surgir ao longo do vetor de difração, isto é, ao redor do perfil experimental, está relacionado a tensão residual na rede da amostra, além da capacidade que o TE oferece de se realizar mapas no espaço recíproco<sup>[27]</sup>.



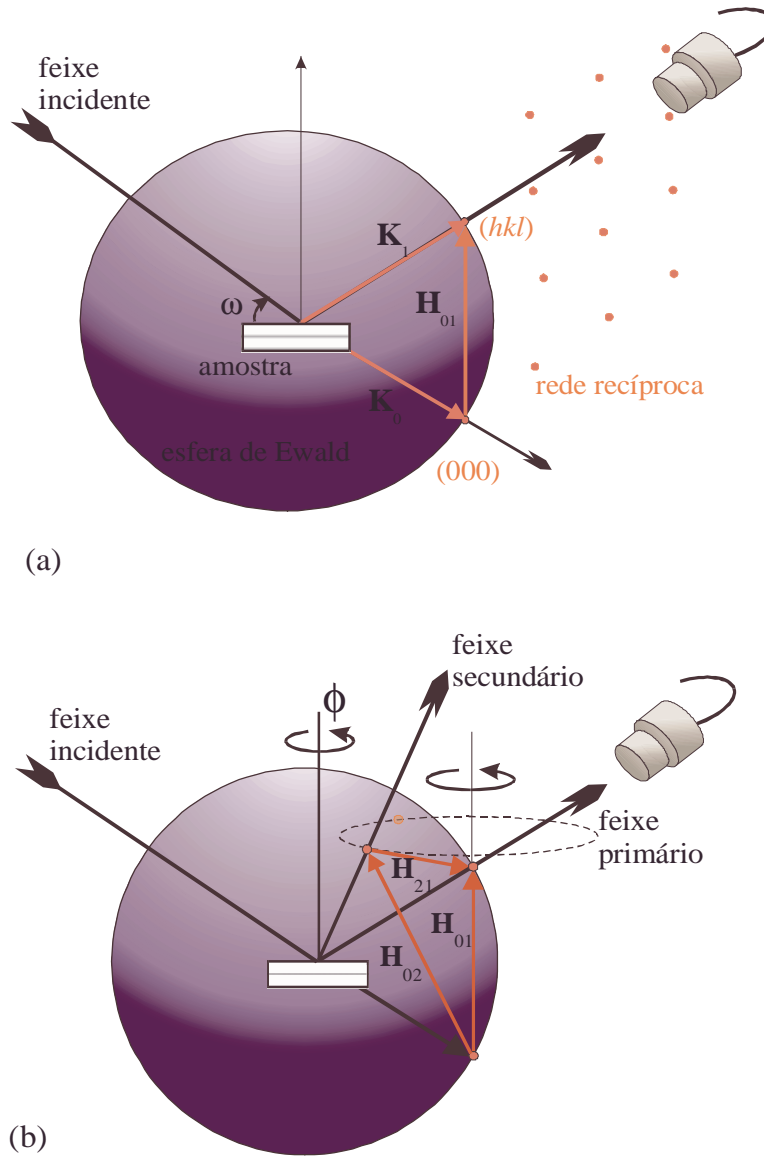
*Figura 7: Representação do sistema de TE.*

### 2.3. Difração Múltipla de Raios-X

A difração múltipla de raios-X (DM), em contraste com a reflexão de Bragg (caso de 2-feixes – incidente e refletido), ocorre quando diversos conjuntos de planos atômicos em um cristal, entram simultaneamente em condição de difração. A interação entre os feixes difratados dentro do cristal dá origem a um aumento ou diminuição de uma certa reflexão de Bragg.

O fenômeno da difração múltipla ocorre quando um único feixe incidente satisfaz simultaneamente a lei de Bragg para mais de uma família de planos no cristal, ou seja, quando mais de dois pontos da rede recíproca estão tocando simultaneamente a esfera de Ewald. A ocorrência do fenômeno de maneira sistemática é obtida fazendo-

se o alinhamento do cristal, normalmente mas não exclusivamente, para uma reflexão de Bragg simétrica cujos planos são paralelos à superfície do cristal, chamada de reflexão primária ( $h_p, k_p, l_p$ ) e pode ser vista na figura 8-a. A partir daí, a amostra é então girada do ângulo  $\phi$  em torno da sua normal (vetor primário  $\mathbf{H}_{01}$ ). Durante essa rotação, outros planos ( $h_s, k_s, l_s$ ), chamados de secundários, entram em condição de difração juntamente com os planos primários. Observando a esfera de Ewald, nota-se que além destes planos acima descritos, outros planos, chamados de acoplamento ( $h_p-h_s, k_p-k_s, l_p-l_s$ ), passam a fazer parte do processo, pois são responsáveis pela interação entre os feixes primário e secundário. Eles re-dirigem a intensidade difratada pelos planos secundários na direção do primário escolhido e vice-versa, sendo portanto, os responsáveis pela redistribuição de energia para os feixes difratados dentro da amostra, isto é melhor visualizado na figura 8-b. Ao processo de medir os picos difratados girando o cristal em relação à sua normal dá-se o nome de varredura Renninger<sup>[13]</sup>. Haverá uma relação entre as fases associadas à interação entre os feixes primário e secundário, portanto, poderá também existir interferência construtiva ou destrutiva numa varredura Renninger, fazendo com que apareçam picos positivos (Umweganregung) ou negativos (Aufthellung) respectivamente.



**Figura 8:** Representação no espaço recíproco do caso de difração de dois feixes (a), e da difração múltipla, caso de três feixes (b).  $H_{21} = H_{02} - H_{01}$  é o vetor de acoplamento.

A diminuição na intensidade de uma reflexão de Bragg (caso de 2-feixes), é chamada de Aufhellung (aparecem como picos negativos em uma varredura Renninger), fenômeno este descoberto por Wagner<sup>[29]</sup> em 1923. Em 1928, Mayer<sup>[30]</sup> reportou a observação dos chamados Aufhellung numa medida em que houve difração em um caso especial de 4-feixes. Neste experimento, três conjuntos de planos

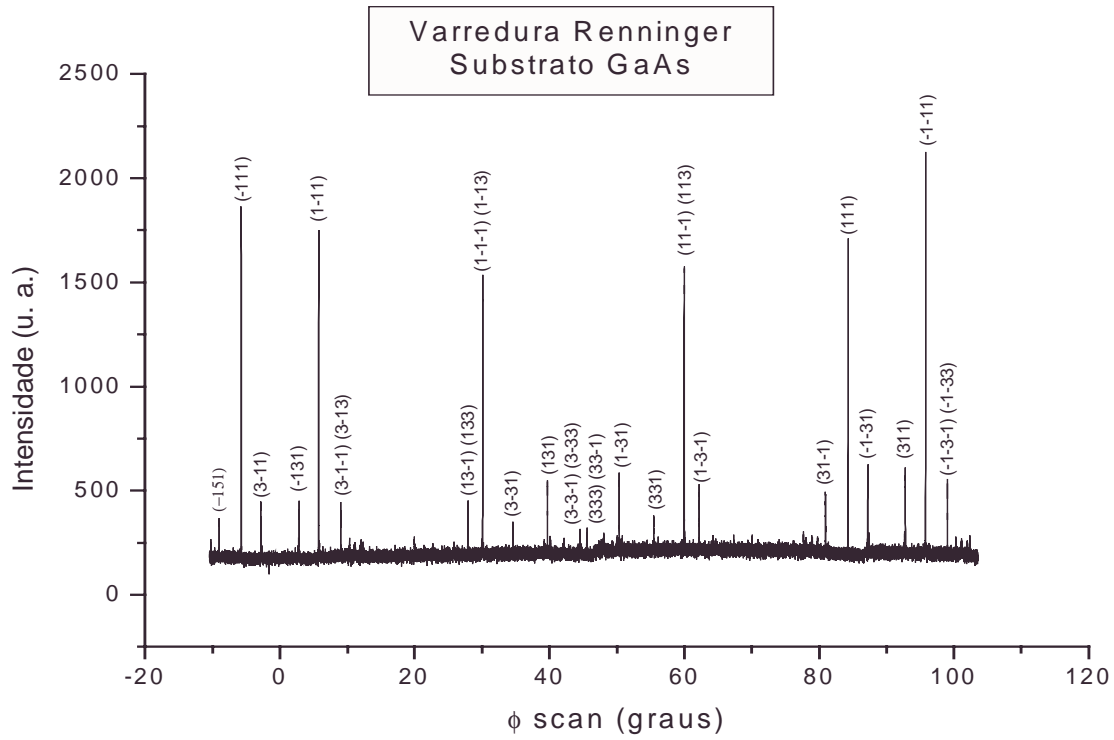
atômicos (220), (400) e (2-20) de um cristal de diamante foram alinhados simultaneamente de modo a difratar um feixe incidente.

Renninger<sup>[13]</sup> em 1937 observou um aumento na intensidade da reflexão (222) de um cristal de diamante, sendo este efeito denominado de Umweganregung (picos positivos numa dada varredura Renninger). É fato que a reflexão (222) do diamante é proibida, portanto a intensidade ganha neste processo foi atribuída a uma provável transferência do feixe gerado por uma forte reflexão em direção à reflexão (222), via um determinado acoplamento entre as duas reflexões.

A DM resultante do espalhamento de raios-X por um arranjo de átomos e moléculas, deve em princípio, fornecer informação tridimensional sobre a estrutura da matéria, isto é, a respeito da constante de rede da célula unitária do cristal, do descasamento da rede (variação relativa na constante de rede) em estruturas monocristalinas. O fenômeno da DM não depende somente da estrutura da matéria, mas também da radiação empregada. A sensibilidade deste tipo de difração à variação no comprimento de onda da radiação, nos dá a possibilidade de usar a DM na caracterização espectroscópica de fontes de radiação<sup>[31]</sup>. Devido a essas vantagens, a DM vem se tornando uma técnica de grande potencial para o estudo de sistemas epitaxiais<sup>[12]</sup>.

A varredura Renninger apresenta uma característica bastante peculiar, a presença de espelhos de simetria que estão relacionados à simetria do vetor primário, no caso em que um ponto da rede recíproca toca a esfera de Ewald na entrada e na saída da mesma durante a rotação em  $\phi$ . Estes espelhos são de extrema utilidade no estudo da rede cristalina, pois a posição relativa entre os picos que compõem os espelhos, é extremamente sensível à mudanças na simetria da rede, servindo como parâmetro para possíveis deformações da rede cristalina. Na figura 9 é mostrada uma varredura Renninger feita em um substrato de GaAs para a reflexão primária (002), com intervalo angular de aproximadamente  $100^\circ$ , onde é possível observar a presença dos espelhos de simetria acima citados. A varredura aparece indexada, o que significa dizer, com todas as posições angulares das contribuições que as possíveis reflexões secundárias dão a este diagrama. Pode-se observar casos de três-feixes simultâneos, que na verdade, representam casos de difração Bragg Superfície (BSD), como (111),

(131), (311) etc e também casos de quatro-feixes, (11-1)(113), (1 3-1)(133) e (33-1)(333).



**Figura 9:** Varredura Renninger em substrato de GaAs.

A posição angular dos picos de DM em uma varredura Renninger é definida através da equação 4 e tem a forma:

$$\cos(\phi^{hkl} \pm \phi_0) = \frac{1}{2} \frac{(H^2 - \vec{H} \cdot \vec{H}_0)}{\sqrt{\left(\frac{1}{\lambda^2} - \frac{H_0^2}{4}\right) \cdot \sqrt{H^2 - H_p^2}}} \quad (4)$$

onde

$\mathbf{H}_0$  é o vetor primário;

$\mathbf{H}$  é o vetor secundário;

$\lambda$  - comprimento de onda da radiação empregada

$$\vec{H}_p = \left( \vec{H} \cdot \vec{H}_0 \right) \left( \frac{\vec{H}_0}{H_0^2} \right) \quad (5) .$$

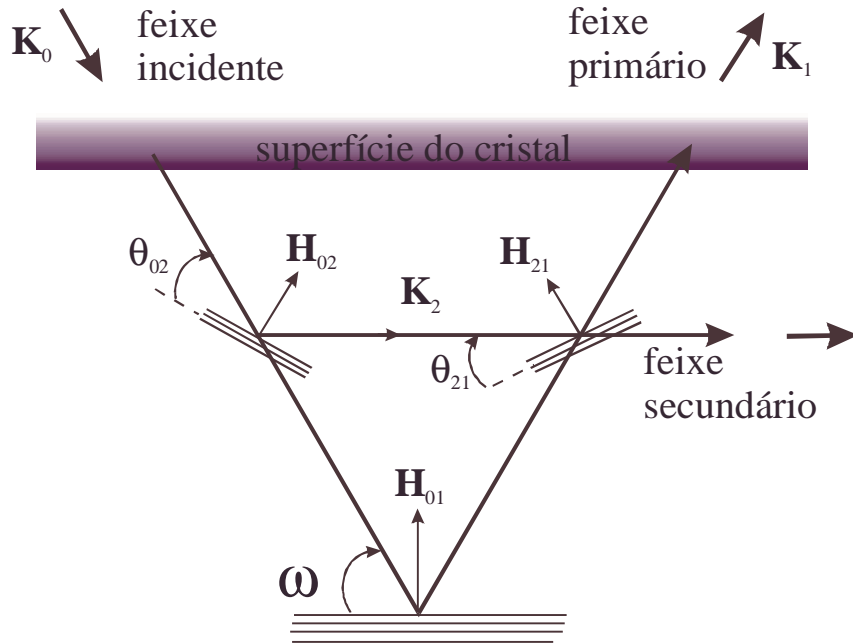
A indexação se faz através da equação 4 calculando todas as posições angulares das possíveis contribuições secundárias e ordenando-as em relação ao ângulo de rotação  $\phi$ , tomando a posição  $\phi = 0^\circ$  inicial, como a de um vetor de referência, que se encontra no plano de incidência primário, é perpendicular ao vetor primário e aponta no sentido contrário ao da projeção do vetor de onda do feixe incidente.

### 2.3.1. Caso BSD (Bragg Surface Diffraction) da DM.

Há um caso especial na DM (caso de três feixes), para o qual os planos secundários fazem com que o feixe secundário seja difratado na direção paralela aos planos primários, ou em outras palavras, paralelo à superfície da amostra ou a uma interface camada/substrato, caso esta venha a existir. Todas as amostras utilizadas neste trabalho possuem substrato de GaAs(001), sendo assim, os planos primários são paralelos à superfície da amostra e, portanto, o feixe secundário propaga-se paralelamente à superfície do cristal, como é mostrado na figura 10. Essas reflexões fornecem as contribuições mais intensas nas varreduras Renninger<sup>[14]</sup> quando os planos secundários envolvidos são da família {111}, e por isso mesmo, se tornam os mais importantes para as análises, como veremos a seguir.

Para que a reflexão secundária de superfície (BSD) ocorra, é necessário que todos os vetores secundários  $\mathbf{H}_{02}$ , satisfaçam à condição  $2[\mathbf{H}_{02} \cdot \mathbf{H}_{01}] = |\mathbf{H}_{01}|^2$ . No caso do GaAs(001), temos que  $|\mathbf{H}_{02}| = |\mathbf{H}_{21}|$ , e portanto, considerando como reflexões primárias aquelas (00L), todas as reflexões secundárias  $(hk\ell)$  onde  $\ell = L/2$ , são reflexões de superfície. Logo, na varredura Renninger para GaAs (002), as secundárias (111),(131),(331), etc são casos BSD e satisfazem à condição mencionada acima.





**Figura 10:** Representação planar de um caso de três feixes da Difração Múltipla, sendo o feixe secundário de superfície.

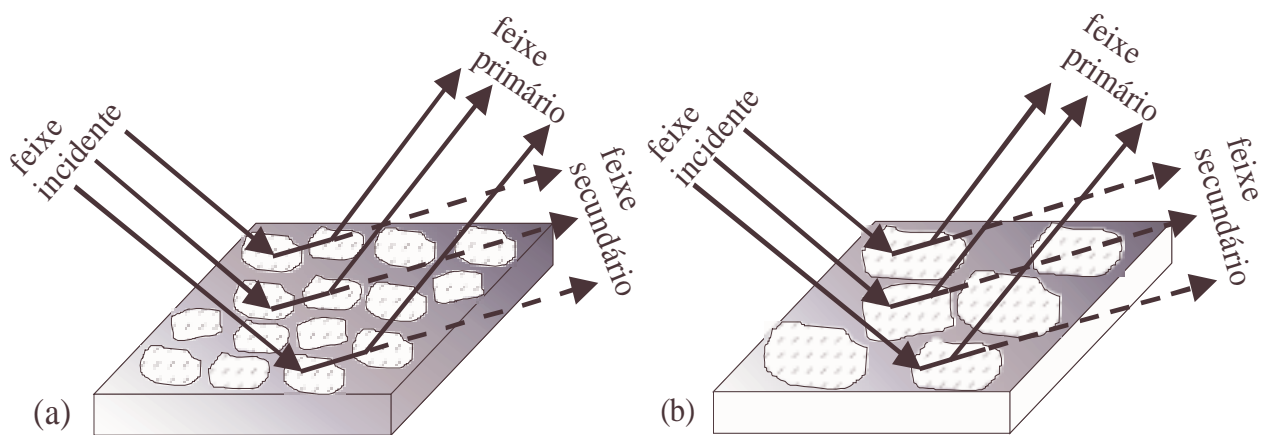
As reflexões de superfície vem sendo utilizadas na análise dos efeitos no plano de crescimento<sup>[15]</sup> das heteroestruturas semicondutoras, através da obtenção da largura mosaico  $\eta$  (que dá a perfeição cristalina nesse plano), na determinação com muito boa precisão do parâmetro de rede paralelo  $a_{//}$  à interface camada/substrato, e ainda na análise da qualidade desta mesma interface.

### 2.3.2 Transferência de Energia na DM e Modelos Cristalinos

Em um cristal, o grau de perfeição do mesmo é que irá determinar o regime (dinâmico ou cinemático) em que a difração irá ocorrer. Se o regime dinâmico prevalecer, a transferência de momento dar-se-á através da extinção primária. Por outro lado, se o regime cinemático vier a ocorrer, então, a transferência dar-se-á através da extinção secundária.

Na extinção secundária, os blocos cristalinos difratantes, estão orientados de tal maneira que a intensidade do feixe incidente ou difratado (ou ambos), em um único bloco, é diminuída pela difração ocorrida em uma região de profundidade diferente, com mesma orientação, fazendo com que o feixe difratado seja re-espalhado. Este é o caso do cristal idealmente imperfeito obedecendo ao modelo de cristal mosaico. As reflexões de blocos a diferentes profundidades são incoerentes, sendo a atenuação das ondas a causa da diminuição da intensidade.

Na extinção primária, os blocos cristalinos que estão difratando coerentemente, são grandes o suficiente para que a intensidade do feixe incidente seja reduzida por processos de espalhamento dentro dessas regiões, ou seja, há a extinção primária e este é o caso dos cristais perfeitos. Neste caso, a atenuação da onda que viaja dentro do cristal, é considerada como o resultado da interferência de componentes repetidamente refletidas e incidentes na mesma direção, porém com fases opostas, diminuindo a amplitude das ondas.



**Figura 11:** Processos de transferência de energia entre o feixe incidente e secundário nos modelos de (a) cristal mosaico e (b) cristal quase perfeito.

Pode-se considerar ainda, um modelo de cristal que seja intermediário aos mencionados acima, em que os blocos sejam grandes o suficiente para permitir a extinção primária dentro dos mesmos, além de possuírem desorientações de modo que a coerência entre as regiões seja desprezível. Este é o chamado modelo de cristal real, ou quase perfeito.

O mapeamento na condição BSD<sup>[14]</sup>, feito através da varredura combinada da normal aos planos primários (eixo  $\phi$ ) e do ângulo de incidência aos planos primários (eixo  $\omega$ ), pode ser utilizado com sucesso na análise da qualidade cristalina no plano da amostra<sup>[17][18]</sup>.

Esta técnica foi chamada de varredura combinada  $\omega:\phi$ , ou mapeamento do caso Bragg-superfície (MBSD). Nesta técnica, a largura à meia altura (FWHM) nas curvas de isointensidade, está relacionada à perfeição cristalina, que é dada pela largura mosaico na direção na direção paralela ( $\eta_\phi$ ) e perpendicular ( $\eta_\omega$ ) à superfície do cristal.

Em cristais mosaicos, cujo modelo aparece na figura 11-a, considera-se que a desorientação entre os blocos é tal que a coerência entre as regiões é desprezível, e essa desorientação segue uma distribuição gaussiana isotrópica, sendo o perfil do pico de DM dado pela expressão 6<sup>[32]</sup>:

$$P_{Mosaico}(\omega, \phi) = (Q_{DM} - Q_{01}) \exp\left(-\frac{\Delta\theta_{02}^2}{2\eta^2}\right) \exp\left(-\frac{\Delta\theta_{21}^2}{2\eta^2}\right) + Q_{01} \exp\left(-\frac{\Delta\theta_{01}^2}{2\eta^2}\right) \quad (6)$$

onde  $Q_{DM}$  e  $Q_{01}$  são as refletividades de pico no modelo cinemático, na exata condição de DM, e quando somente os planos primários estão difratando. Aqui, o produto de exponenciais representará o número de blocos envolvidos no processo de transferência de energia durante a DM, e a exponencial do segundo termo da soma, está relacionada ao perfil da reflexão primária.  $\eta$  é a largura mosaico e  $\Delta\theta_{ij}$  é o desvio angular da condição de Bragg, que é dada por:

$$\Delta\theta_{ij}(\omega, \phi) = \arcsen\left(-\lambda[K_i(\omega, \phi) \cdot H_{ij}]/|H_{ij}|\right) - \theta_{ij}^{Bragg} \quad (7)$$

onde  $\mathbf{K}_0(\omega, \phi)$  é o vetor de onda incidente e  $\mathbf{K}_2 = \mathbf{H}_{02} + \mathbf{K}_0(\omega, \phi)$  é o vetor de onda secundário.

Já nos cristais quase perfeitos, a transferência de energia entre o feixe incidente e o secundário é governado pela teoria dinâmica<sup>[14][33]</sup> (caso de 3 feixes). Ela deve ocorrer dentro de cada bloco perfeito (figura 11-b). Neste caso, os blocos em

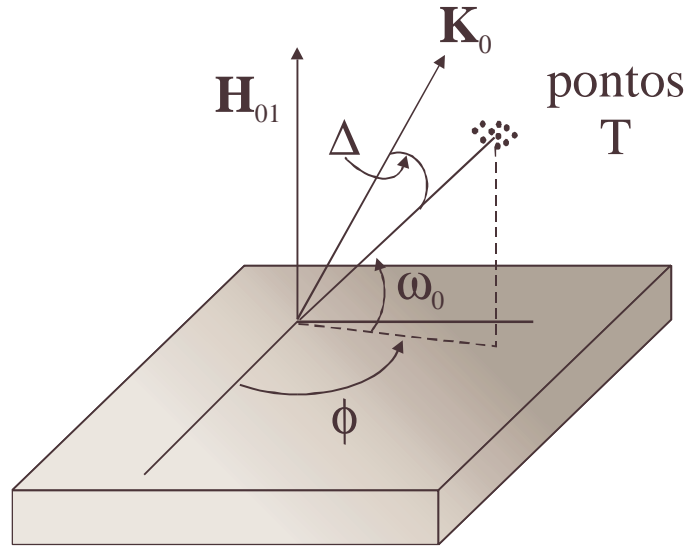
condição de DM contribuem com a intensidade do feixe primário, dependendo somente da extinção primária.

Quando a desorientação entre os blocos é maior que a largura intrínseca, um agregado de pontos relativos a DM gerada por cada bloco do cristal, determina o perfil do pico para um cristal quase perfeito através da equação 8<sup>[32]</sup>:

$$P_{QPerf}(\omega, \phi) = (Q_{DM} - Q_{01}) \exp\left(-\frac{\Delta^2}{2\eta^2}\right) + Q_{01} \exp\left(-\frac{\Delta\theta_{01}^2}{2\eta^2}\right) \quad (8)$$

aqui,  $\Delta$  é o ângulo entre o feixe incidente e o centro do agregado, isto é, o máximo da distribuição Gaussiana em  $(\omega_0, \phi_0)$ , ou seja

$$\Delta = \lambda^2 \vec{K}_o(\omega, \phi) \cdot \vec{K}_o(\omega_0, \phi_0) \quad (9).$$



**Figura 12:** O agregado de pontos T em cristais quase perfeitos, onde cada bloco tem dimensão suficiente para definir um ponto T.

Sendo o perfil do pico de DM afetado pela desorientação entre os blocos em ambas as direções (perpendicular e paralela), porém, é considerada a existência de uma certa coerência entre o feixe espalhado por uma região cristalina e outra, fazendo

com que o espalhamento seja coerente. Deve-se portanto, considerar que há a real possibilidade de uma anisotropia nessa orientação dos blocos, logo  $\eta_{//} \neq \eta_{\perp}$ .

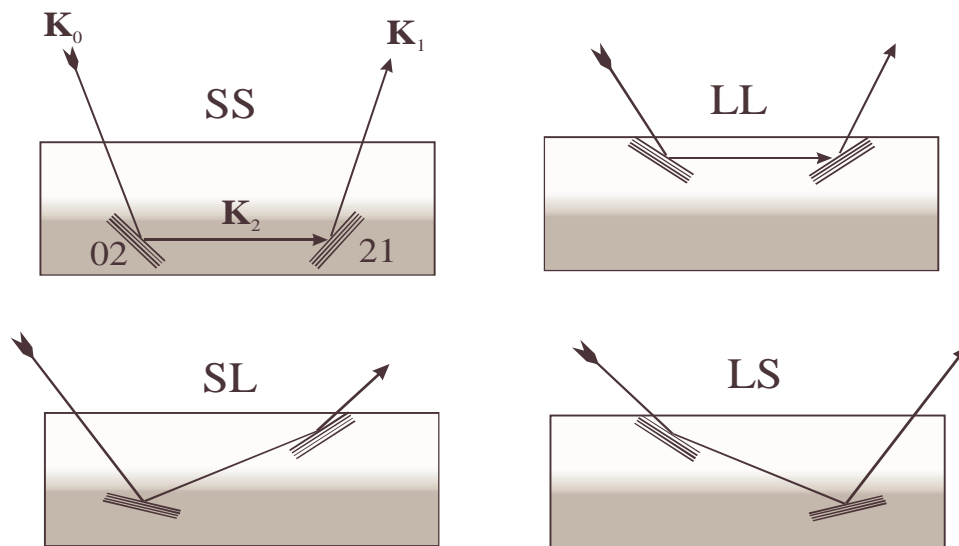
A largura mosaico pode ser então definida pela equação 10<sup>[32]</sup>:

$$\eta(\xi) = [\cos^2(\xi / \eta_{\text{perp}}^2) + \sin^2(\xi / \eta_{\text{paral}}^2)]^{-1/2} \quad (10)$$

agora,  $\eta$  foi substituído por  $\eta(\xi)$  na expressão para  $P_{\text{Mosaico}}$ ,  $\xi$  é a posição azimutal do feixe  $i$ , em torno do vetor  $\mathbf{H}_{ij}$ . Em  $P_{\text{Qperf}}$  ele é a posição azimutal do feixe incidente em torno da direção  $(\omega_0, \phi_0)$ , direção esta do centro do agregado de pontos T.

### 2.3.3. As Reflexões Híbridas

Em uma determinada varredura Renninger feita, por exemplo, no substrato, em alguns casos é possível observar próximo ao pico BSD, uma contribuição de uma outra rede aparecendo como um pico extra de DM. Estes picos extras são denominados de reflexões híbridas<sup>[15]</sup> e ocorrem quando os planos secundários e de acoplamento estão em redes diferentes. Essa condição ocorrerá quando o feixe secundário de superfície do substrato (camada) atravessa a interface camada/substrato e então é re-espalhado pelos planos de acoplamento da rede da camada (substrato) na direção da reflexão primária, fazendo com que ocorra a reflexão híbrida SL (LS).



**Figura 13:** Caminhos de DM envolvendo reflexões secundárias 02 e acoplamento 21.

As reflexões híbridas podem aparecer próximas de picos BSD (3-feixes) e também para picos correspondentes a casos de 4-feixes<sup>[34]</sup>.

As posições angulares em que as reflexões híbridas, que são sempre picos, são obtidas usando o ângulo de incidência  $\omega$  de uma determinada rede na equação 4, para uma outra rede. Assim as posições angulares dos picos híbridos que serão extras para aquela varredura Renninger é que irão indexar os picos.

Vale a pena ressaltar que a reflexão híbrida só ocorre considerando-se que o ângulo de incidência  $\omega$  dos caminhos híbridos, pode coincidir com o ângulo de Bragg da reflexão primária. Como a camada possui imperfeições, estas influenciam através da sua largura mosaico, na ocorrência da reflexão híbrida.

Através do programa baseado nas equações 8, 9 e 10, desenvolvido por Morelhão e Cardoso<sup>[19]</sup>, o ajuste dos picos experimentais será feito neste trabalho e poderá ser extraída informação sobre a qualidade da interface camada/substrato com uma única varredura Renninger.

### **3. EXPERIMENTAL**

Faremos aqui, uma breve descrição das montagens e equipamentos utilizados neste trabalho, descrevendo inclusive as amostras usadas, bem como os parâmetros e detalhes de seu crescimento através da técnica de epitaxia de feixe químico (CBE).

#### **3.1. Equipamentos Utilizados**

As curvas de rocking (simétricas e assimétricas) em sistema de duplo-cristal foram feitas utilizando-se o difratômetro para monocristais implementado no LDRX/IFGW/UNICAMP, que consiste de um gerador de feixe divergente, modelo Microflex da Rigaku, com foco efetivo de  $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$  e um colimador evacuado de 1,15 metros em uma de suas janelas, fornecendo um feixe incidente com divergência horizontal e vertical da ordem de 1 minuto de arco. Esta montagem experimental é utilizada para experiências de varreduras Renninger com boa resolução, embora sem completa automatização das experiências.

Na outra janela deste gerador, encontra-se montado um sistema de duplo-cristal, implementado com uma câmara topográfica de Lang comercial, que possibilita a translação da amostra com estabilidade mecânica e o ajuste do ângulo de Bragg com muito boa resolução. Como monocromador, utiliza-se um cristal de GaAs(001) com muito boa qualidade cristalina, fornecendo assim, radiação monocromática com muito boa resolução para a realização de medidas de curvas de rocking. A reflexão (004) é utilizada no monocromador e também nas amostras deste trabalho, cujos substratos são pastilhas de GaAs(001), ou seja, temos um geometria não dispersiva e paralela (+ -), à disposição para as medidas de RC.

As varreduras Renninger deste trabalho foram realizadas no difratômetro de monocristais modelo P4, fabricado pela Siemens também instalado no LDRX/IFGW/UNICAMP. O sistema foi modificado com a adição de um colimador de 1,75 m preenchido com atmosfera de He, que colima o feixe de raios-X desde a saída do tubo até próximo ao goniômetro. Neste, está instalado um goniostato de círculo

completo, permitindo liberdade de movimento das amostras em quatro eixos ( $\omega$ ,  $2\theta$ ,  $\phi$  e  $\chi$ ). O feixe de raios-X que incide na amostra possui uma divergência de 149 segundos de arco na direção horizontal e 107 segundos de arco na vertical, mas que pode ser modificada por substituição das fendas circulares na saída do colimador.

As curvas de rocking feitas em sistema de triplo-eixo foram realizadas no aparelho modelo X-Pert, fabricado pela Phillips, que se encontra instalado no Laboratório Associado de Sensores do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, em São José dos Campos. Este equipamento permite a execução de medidas de curvas de rocking com excelente resolução, bem como mapeamento do espaço recíproco.

As topografias de superfície das amostras foram obtidas através de um microscópio de força atômica (modelo Park Scientific Instruments Auto Probe CP) instalado no laboratório CBE, que se encontra operando no modo não contato (NC-AFM) com a finalidade de diminuir a presença de ruídos na imagem. Nesta técnica, a interação atômica entre uma ponta de prova situada na extremidade de uma alavanca e a superfície é usada para mapear a topografia, caso o movimento de um elemento piezelétrico venha fazer com que a posição relativa ponta-superfície mude. Para mapear a superfície da amostra, esta é fixada sobre o elemento piezelétrico e a ponta de prova é então aproximada. O piezelétrico move a superfície em relação à ponta por meio de varreduras nas direções  $x$  e  $y$ . Durante a varredura, a alavanca é defletida ao encontrar variações de altura na superfície, devido à mudança na força de interação entre a ponta e a superfície. Essa deflexão da alavanca varia a posição de um laser sobre o foto-detetor gerando um sinal de erro que realimenta o movimento vertical do piezelétrico (modo de força constante). O número de passos relativos a esse movimento é gravado na matriz **M** que representa a superfície da amostra.

### **3.2. Descrição das Amostras Utilizadas**

Foram utilizadas 8 amostras consistindo de camadas de  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$  depositadas sobre camadas buffer de GaAs, que por sua vez foram depositadas sobre substratos de GaAs(001). Estas amostras foram crescidas de tal forma a serem divididas em dois conjuntos, ou seja, um conjunto possuindo os parâmetros de rede das camadas



ajustados aos parâmetros de rede dos substratos  $\text{Ga}_{0,51}\text{In}_{0,49}\text{P}$ , enquanto que o outro conjunto foi crescido de tal forma a ter parâmetros de rede das camadas desajustados com relação aos dos substratos  $\text{Ga}_{0,48}\text{In}_{0,52}\text{P}$ .

**Tabela 1:** Identificação das amostras com suas respectivas espessuras.

<b>Amostra</b>	<b>Espessura GaInP (Å)</b>	<b>Espessura buffer (Å)</b>
Cbe 1349	53	3000
Cbe 1351	132	3000
Cbe 1350	264	3000
Cbe 1352	528	3000
Cbe 1507	53	1800
Cbe 1508	174	1800
Cbe 1509	290	1800
Cbe 1510	607	1800

As camadas de  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$  foram crescidas no Laboratório CBE/IFGW/UNICAMP, utilizando-se o sistema CBE da Riber com fontes de trimetil-índio (TMIn), trietil-gálio (TEGa) e fosfina ( $\text{PH}_3$ ). A fosfina foi decomposta em uma célula de craqueamento a  $1050^\circ\text{C}$  para a obtenção de P e  $\text{P}_2$ . A temperatura de crescimento das camadas foi fixada em  $540^\circ\text{C}$ . As espessuras determinadas pelas condições de crescimento das camadas de  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$  e da GaAs buffer encontram-se indicadas na tabela1.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

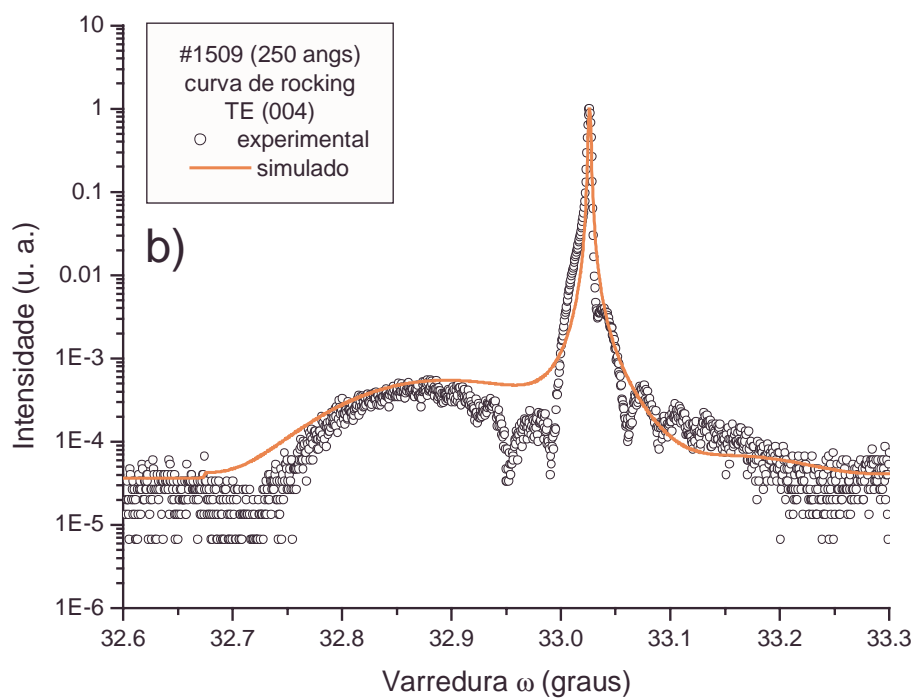
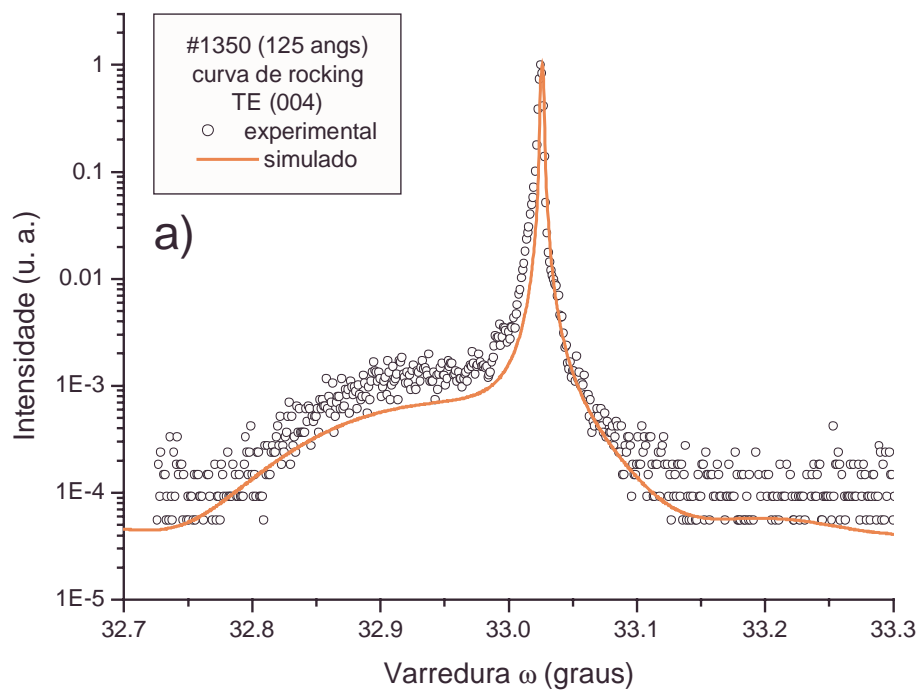
Neste capítulo, são mostrados os resultados obtidos através de RC (simétricas e assimétricas), difração múltipla de raios-X (varreduras Renninger), com as respectivas simulações e ajustes de picos, além das topografias obtidas através da técnica de microscopia de força atômica. Discussões sobre os resultados obtidos são também apresentadas visando dar uma interpretação dos mesmos.

### 4.1. Curvas de Rocking Usando Reflexões Simétricas

Serão mostrados aqui, os resultados de medidas e simulações obtidos através de curvas de rocking (RC) na reflexão (004) do substrato GaAs, realizadas no sistemas de TE, em duas das amostras aqui utilizadas. As amostras possuem camada de GaInP de espessuras próximas a 250 Å, sendo uma delas do conjunto com parâmetros de rede da camada GaInP e substrato casados (#1350), e a outra do conjunto com parâmetros de rede descasados (#1509). São mostrados resultados de amostras com espessuras próximas numa mesma figura, justamente para realçar as diferenças do casamento existentes entre as redes dos conjuntos. Para esta reflexão (004) do GaAs, o pico de difratado por esta reflexão estará em  $\theta = 33,025^\circ$  e qualquer pico que venha a surgir separado do pico relativo ao GaAs dará a informação sobre o descasamento entre as redes.

Sendo o sistema de TE uma montagem comercial com melhor resolução que o DC, essas medidas foram realizadas com o objetivo de comparar a resolução dos dois sistemas.

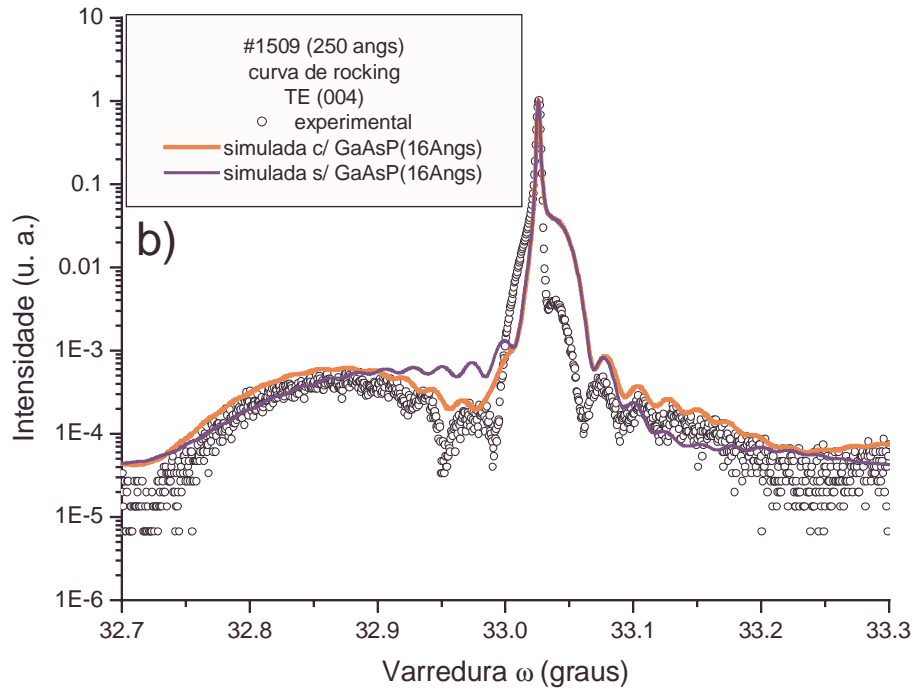
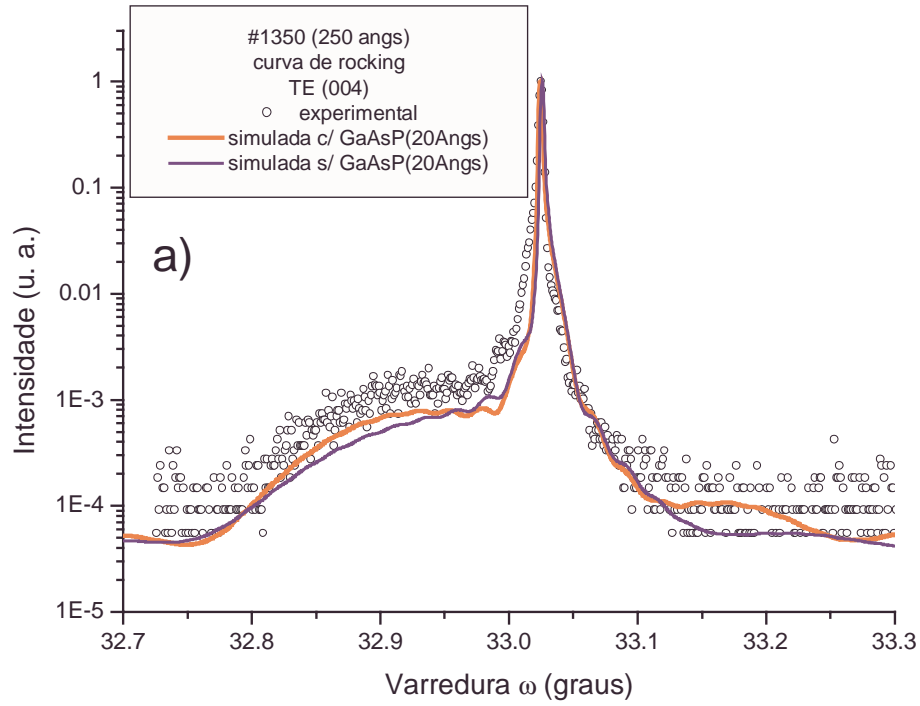
As simulações foram realizadas através do programa baseado na teoria dinâmica de raios-X já descrito em 2.1, fornecendo os valores para a composição e espessura das camadas, bem como a heteroestrutura que compõe cada amostra. As equações 1-a e 1-b são utilizadas com a finalidade de se obter os parâmetros de rede perpendiculares à partir das respectivas composições.



**Figura 14:** Curvas de rocking para as amostras a)1350 e b)1509 na direção 004, experimental e simulada, obtida em sistema de triplo-eixo.

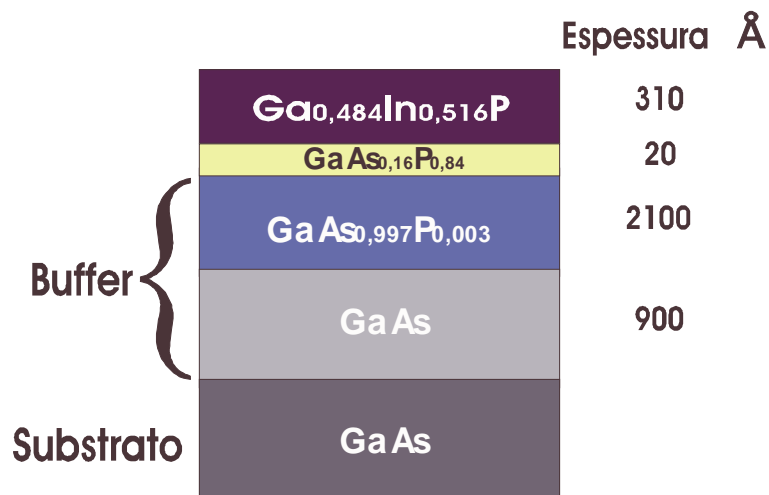
Na figura 14 são apresentadas as RC obtidas no sistema TE para as amostras #1350 (fig. 14-a) e #1509 (fig. 14-b). Observa-se que os perfis experimentais obtidos para ambas as amostras, apresentam algumas franjas de interferência, mais visíveis para a amostra #1509, além do largo pico característico da camada de GaInP que existe ao lado do pico do GaAs. Nota-se ainda uma assimetria no pico do substrato GaAs que é mais evidente na amostra # 1509. Foram realizadas simulações considerando a rede esperada do crescimento, ou seja, uma camada de  $\text{Ga}_{0,48}\text{In}_{0,52}\text{P}$  sobre o substrato de GaAs (#1350), e uma camada de  $\text{Ga}_{0,47}\text{In}_{0,53}\text{P}$  sobre GaAs (#1509). Porém, como pode ser visto através das curvas em vermelho na figura 14, essa estrutura simulada não ajusta muito bem as oscilações presentes nos perfis experimentais das amostras, indicando que deve haver a presença de outra(s) camada(s) possível(is) nessas estruturas, além da camada de GaInP.

Duas outras combinações estruturais foram simuladas para melhor ajustar essas RC experimentais, estando as simulações e as medidas, mostradas na figura 15. Nota-se também uma clara assimetria no pico do substrato nestas RC, sendo que uma possível interpretação desta assimetria só foi obtida à partir da simulação, onde foi considerada uma camada buffer de GaAs com uma pequena concentração de P, gerando um ligeiro descasamento entre as redes do substrato e da camada buffer, diminuindo o parâmetro de rede da buffer de GaAs. Vale a pena informar que o P só inserido para que o programa de simulação viesse a considerar uma rede com parâmetro de rede diferente do GaAs. Para a amostra #1350 na figura 15-a, considerou-se uma pequena concentração de P (~ 0,3%) presente na camada buffer de GaAs, e uma fina camada (20 Å) de GaAsP, que de acordo com R. Bhat e colaboradores<sup>[3]</sup> é realmente possível ocorrer durante o crescimento de heteroestruturas de GaAs/GaInP, devido a um fluxo não controlado de As e In. Nessa amostra esse efeito não é tão marcante, ou seja, não há uma mudança muito significativa ao se considerar essa camada, mesmo assim o uso desta faz com que o ajuste, em vermelho, seja ligeiramente melhor que o outro ajuste, representado pela curva em azul.

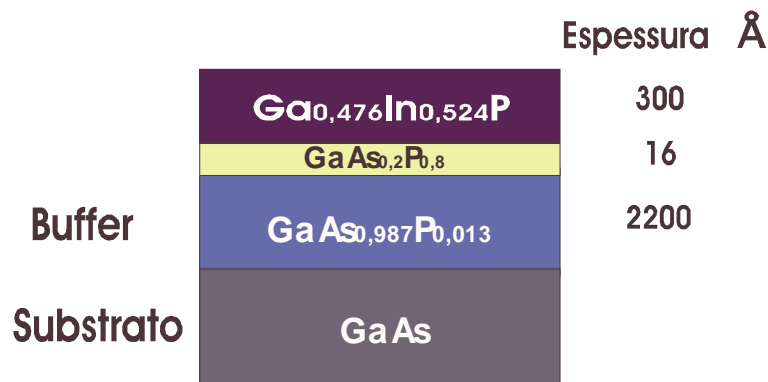


**Figura 15:** Curvas de rocking para as amostras a)1350 e b)1509 na direção 004, experimental e simulada, obtida em sistema de triplo-eixo.

Entretanto, no resultado obtido para a amostra #1509, as mesmas hipóteses acima descritas foram consideradas, e neste caso o efeito da presença de uma pequena concentração de P ( $\sim 1,3\%$ ), gerando uma buffer de GaAs com parâmetro de rede ligeiramente menor que o do GaAs ideal, bem como a camada interfacial de GaAsP ficam mais evidenciados como pode ser visto na figura 15-b, através da curva em vermelho. As camadas buffer de GaAs se apresentam portanto tensionadas, devido às camadas interfaciais de GaAsP que possuem parâmetros de rede menores que  $5,6534\text{\AA}$ , referentes à rede do GaAs ideal. As figuras 16 e 17 ilustram o esquema das estruturas obtidas para as amostras das melhores simulações, com a representação das composições e espessuras das camadas que compõem as mesmas.



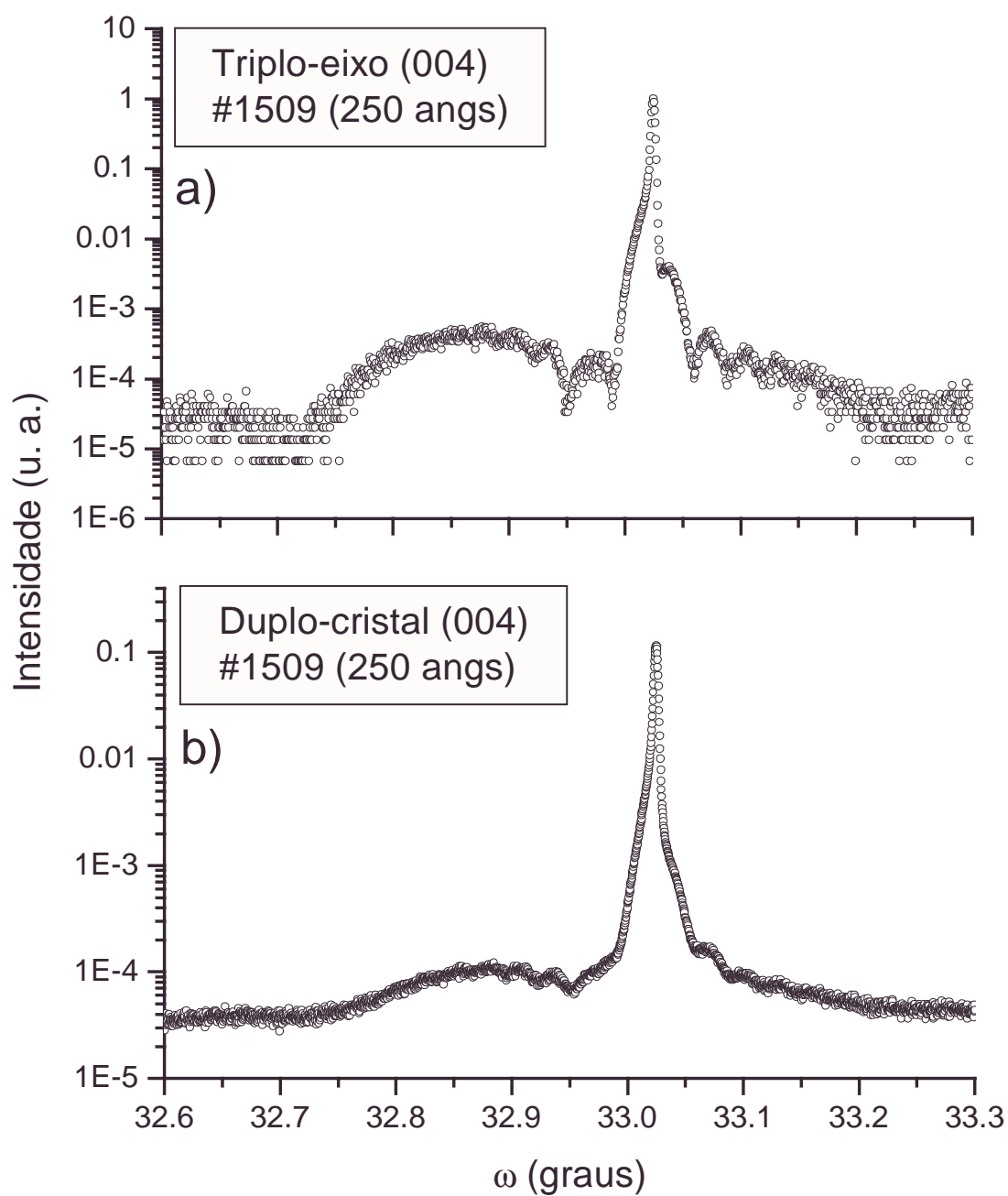
*Figura 16: Possível estrutura obtida para a amostra #1350 através de RC.*



*Figura 17: Possível estrutura obtida para a amostra #1509 através de RC.*

Os valores para os parâmetros de redes de todas as camadas simuladas serão apresentadas na tabela 3, juntamente com suas espessuras simuladas e esperadas (GaInP e buffer), tabela 4 pelas condições de crescimento.

É útil nesse momento comparar uma medida obtida por TE com uma outra por DC para uma mesma amostra, de forma que a resolução dos resultados obtidos por DC seja testada.



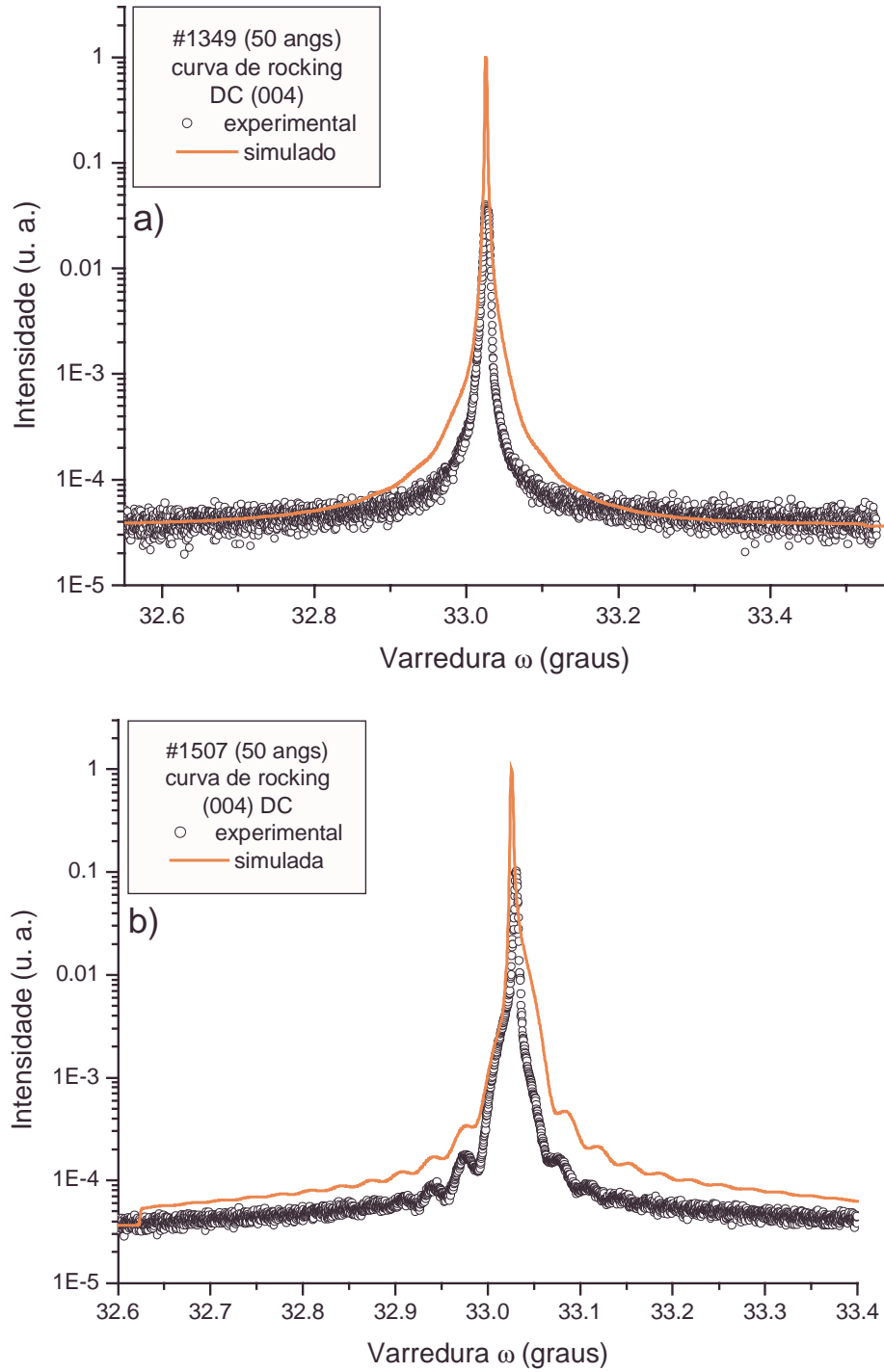
*Figura 18: RC para amostra #1509 (250 Å) utilizando os dois sistemas a) TE e b) DC.*

Observa-se através da figura 18 que há uma certa diferença na resolução dos dois sistemas, ou seja, o sistema de TE fornece uma resolução um pouco melhor que



aquela obtida através de DC, na melhor definição das franjas de interferência e da assimetria existente junto ao pico do GaAs, como já era esperado. Porém, não há no resultado DC a “perda de informação”, ou melhor dizendo, do número de franjas ou da assimetria junto ao pico do GaAs. Ocorre sim uma diminuição na intensidade e definição do pico relativo ao GaInP e das franjas de interferência. Logo, pode-se dizer que o sistema DC fornece resultados de muito boa confiabilidade, e como está implementado no LDRX, será, à partir de agora, o sistema utilizado na análise das outras amostras desse trabalho.

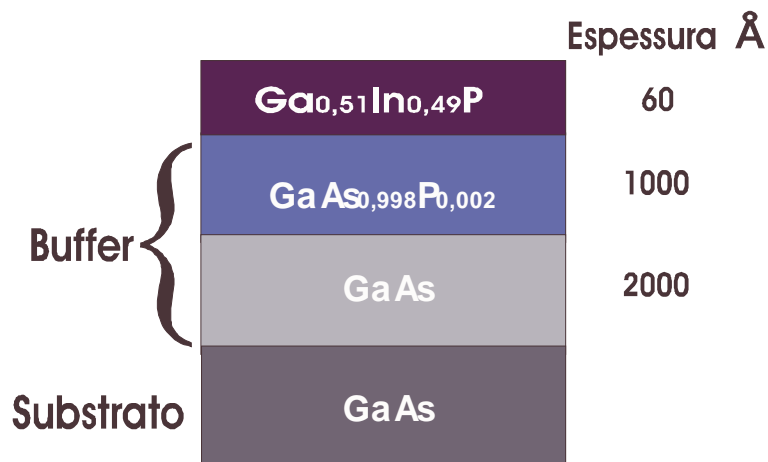
Em alguns dos resultados de RC que seguem, pode ser observada uma diferença nas intensidades das curvas experimentais com as simuladas, que aparecem com maior intensidade, mesmo com ambos os dados sendo normalizados à unidade, devido ao cálculo realizado idealmente com o programa utilizado. Entretanto, na interpretação dos resultados é importante a estimativa baseada na posição e forma dos picos.



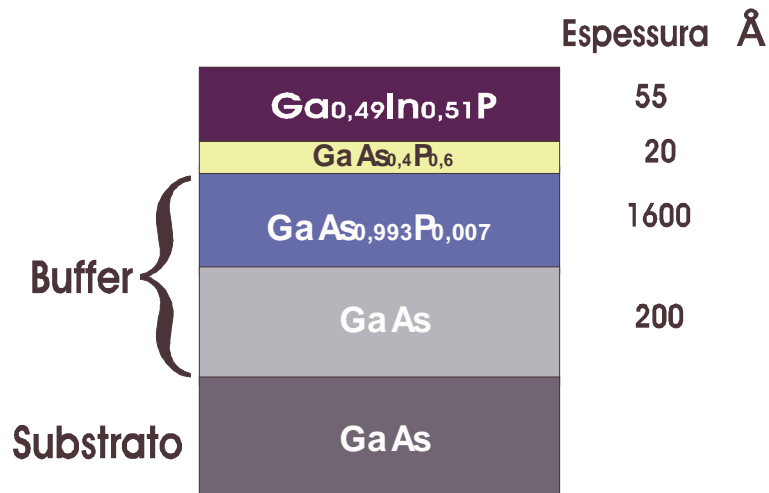
**Figura 19:** Curvas de rocking para as amostras a)1349 e b)1507 na direção 004, experimental e simulada, obtida em sistema de duplo-cristal.

Observa-se na figura 19, dos resultados de RC feitas nas amostras dos 2 conjuntos com espessura de 50 Å, que para a amostra #1507 (19-b), são detectadas várias franjas de interferência indicando uma boa qualidade da interface presente. Nota-se também a assimetria no pico do substrato nesta RC já citada anteriormente. Uma buffer do tipo GaAs:P(0,7%)(considerada para gerar no programa uma rede de GaAs tensionada), foi considerada, assim como a presença de uma camada de  $\text{GaAs}_{0,4}\text{P}_{0,6}$  rica em P e muito fina (20 Å) na interface  $\text{Ga}_{0,49}\text{In}_{0,51}\text{P}$ /buffer.

Com relação a amostra 1349, figura 19-a, observa-se que esta apresenta um perfil de estrutura com parâmetros de rede da camada casado ao do substrato e da buffer. Na simulação desse caso, foi feita a suposição de uma pequena concentração de P (~ 0,2%) na camada buffer, gerando uma buffer de GaAs (tensionada) com parâmetro de rede ligeiramente menor que o do GaAs ideal, como indicado na tabela 2. Não se observa efeitos nessa amostra que indiquem a presença da camada interfacial entre a camada  $\text{Ga}_{0,51}\text{In}_{0,49}\text{P}$  e a buffer. Uma ilustração das estruturas obtidas para essas duas amostras são mostradas nas figuras 20 e 21.

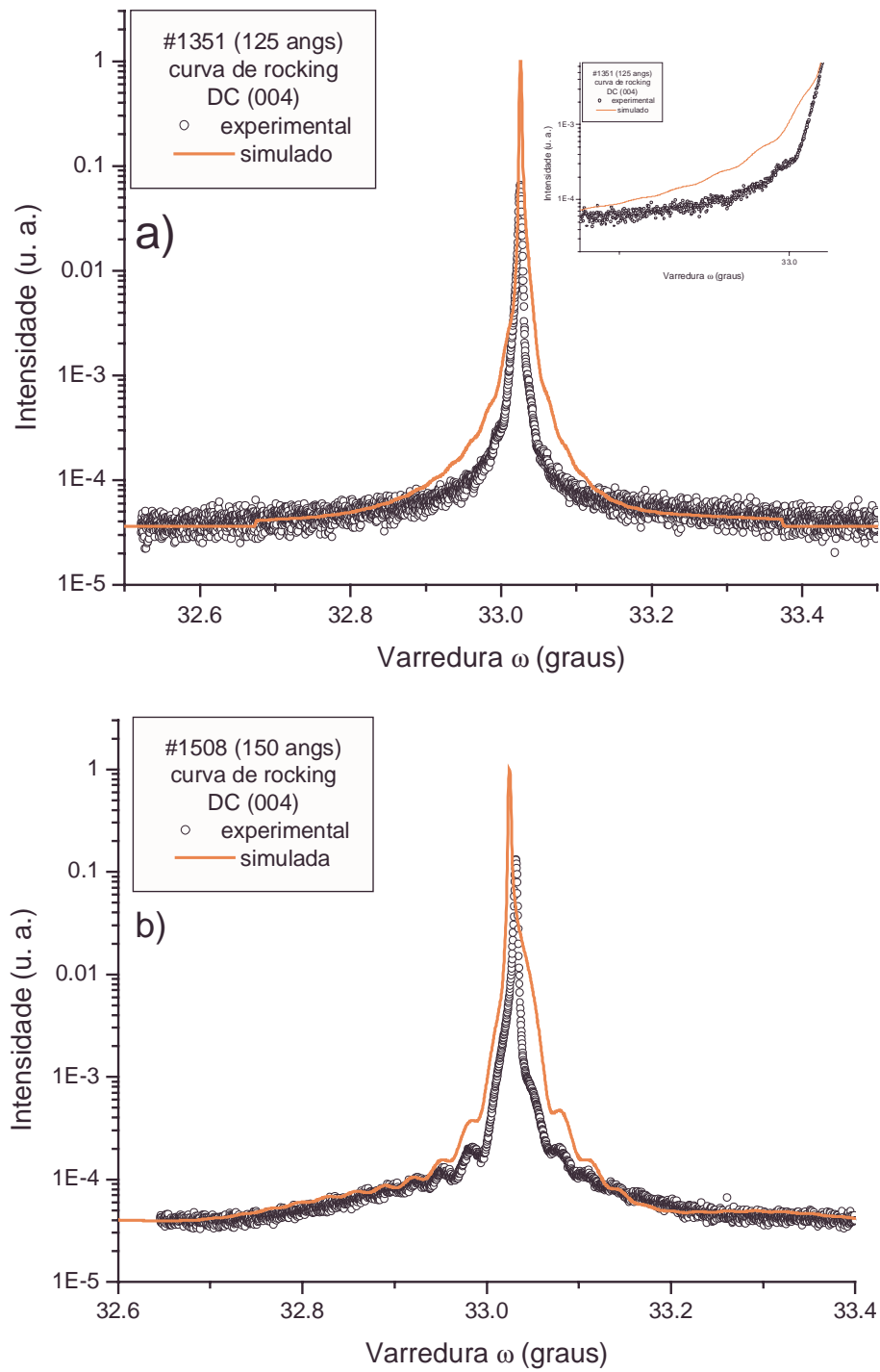


*Figura 20: Possível estrutura obtida para a amostra #1349 através de RC.*



*Figura 21: Possível estrutura obtida para a amostra #1507 através de RC.*

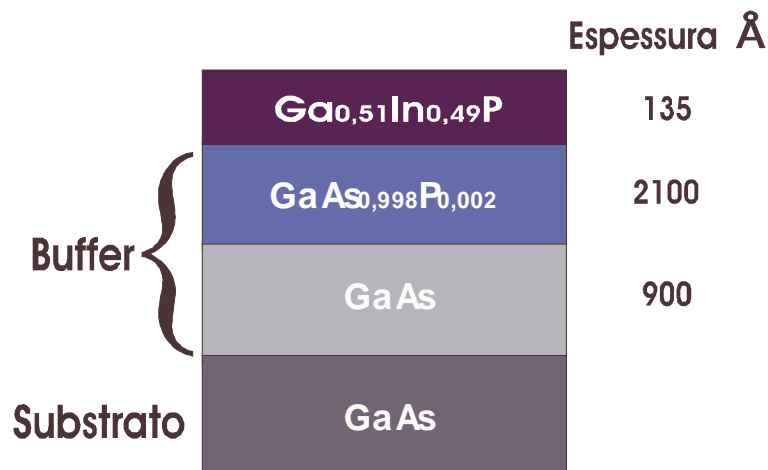
A observação da figura 22-a que exibe a RC da amostra #1351, mostra que o parâmetro de rede da camada  $\text{Ga}_{0,51}\text{In}_{0,49}\text{P}$  encontra-se casado ao do GaAs. Não há assimetria junto ao pico do GaAs, mas uma quase completa extinção das franjas de oscilação. Mesmo assim, foi simulada a RC considerando a presença de uma buffer GaAs:P(0,2%) que na realidade simula novamente a buffer de GaAs com parâmetro de rede menor que do GaAs ideal, ou seja, uma camada de GaAs tensionada.



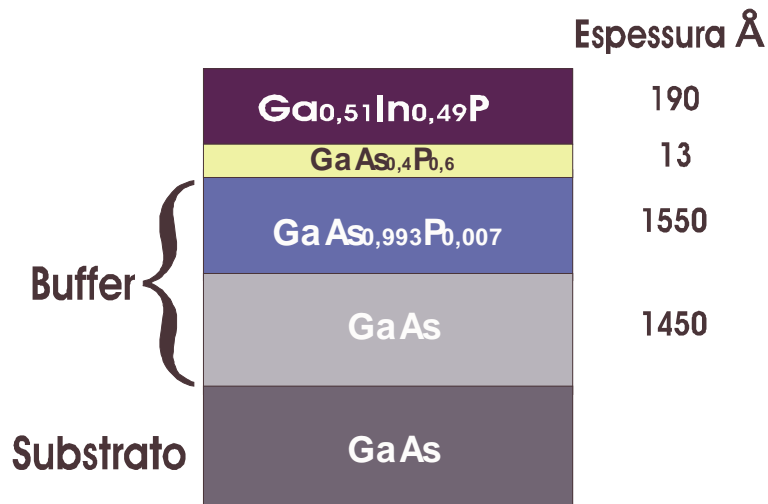
**Figura 22:** Curvas de rocking para as amostras a)1351 e b)1508 na direção 004, experimental e simulada, obtida em sistema de duplo-cristal.

A RC para a amostra #1508 é apresentada em 22-b e o seu perfil é o de uma camada descasada. Há, como pode ser visto nesta figura, uma assimetria na base do pico do GaAs e franjas de interferência devido a presença, novamente de uma camada buffer GaAs:P(0,7%) (GaAs buffer tensionada na verdade). Essas mesmas franjas evidenciam a presença da camada interfacial de 13 Å de espessura de  $\text{GaAs}_{0,4}\text{P}_{0,6}$  entre a camada de  $\text{Ga}_{0,51}\text{In}_{0,49}\text{P}$  e a buffer, permitindo a caracterização da estrutura.

Todos os resultados dos parâmetros de rede perpendiculares e espessuras, obtidos através de simulação baseada na teoria dinâmica, para as amostras #1351 e #1508, encontram-se nas tabelas 3 e 4, sendo as figuras 23 e 24 ilustrações das suas prováveis estruturas.



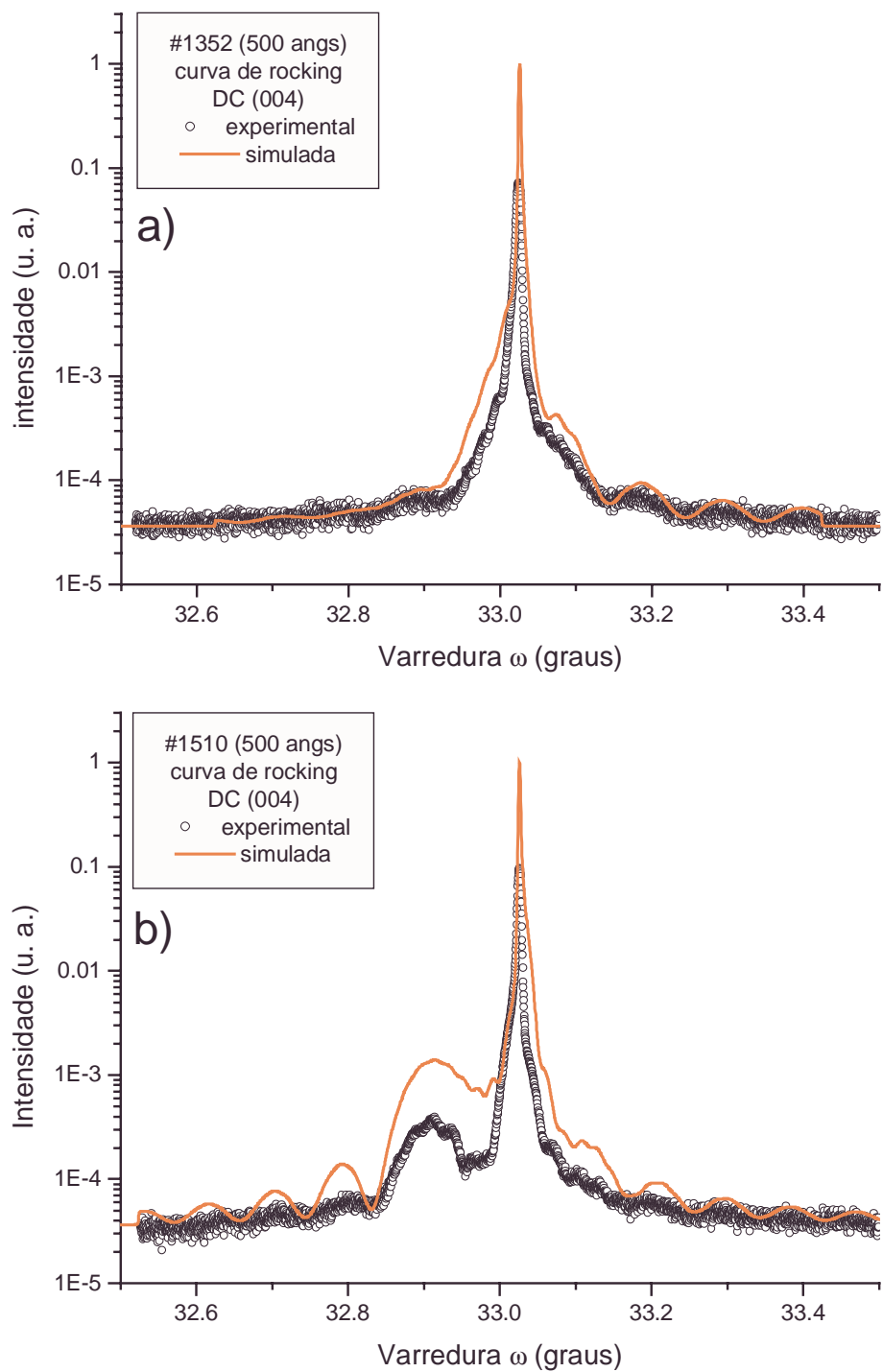
**Figura 23:** Possível estrutura obtida para a amostra #1351 através de RC.



*Figura 24: Possível estrutura obtida para a amostra #1508 através de RC.*

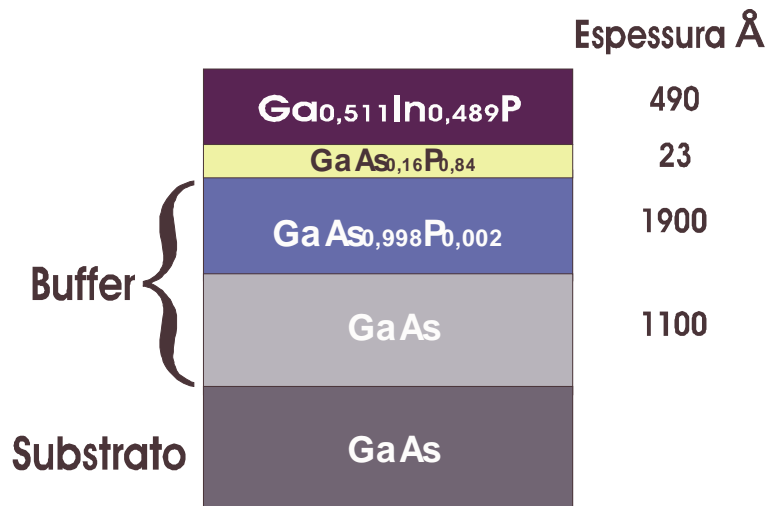
Através da figura 25-a que exibe a RC da amostra #1352 (500 Å), identifica-se um comportamento em que a camada  $\text{Ga}_{0,511}\text{In}_{0,489}\text{P}$  está casada com o substrato, uma vez que o pico referente a essa camada encontra-se abaixo do pico do GaAs. A melhor simulação para esta amostra é aquela em que foi suposta a presença de uma camada interfacial de  $\text{GaAs}_{0,16}\text{P}_{0,84}$  entre a camada ternária  $\text{Ga}_{0,511}\text{In}_{0,489}\text{P}$  e a buffer. Vale a pena ressaltar que foi considerada também a concentração de ~ 0,2% de P na buffer de GaAs, isto é, uma buffer  $\text{GaAs:P}(0,2\%)$  para simular a buffer de GaAs tensionada (parâmetro de rede menor que o GaAs ideal).

Considerando a outra amostra com  $\text{GaInP}$  de espessura de 500 Å, ou seja, a #1510, nota-se pela RC da figura 25-b, que esta amostra encontra-se de fato com parâmetros de rede da camada  $\text{Ga}_{0,484}\text{In}_{0,516}\text{P}$  e do substrato, descasados. Pela lei de Bragg, esse descasamento seria calculado sem grandes dificuldades pela separação  $\Delta\theta$  existente entre os dois picos, da camada (pico largo e menos intenso) e do substrato (pico mais intenso). Nesta amostra, a assimetria do pico do substrato levou a uma buffer de GaAs (tensionada), simulada com  $\text{GaAs:P}(\sim 0,4\%)$ . Além disso, foi considerada uma camada interfacial de  $\text{GaAs}_{0,5}\text{P}_{0,5}$  fina (13 Å) para a melhor simulação da RC. As estruturas dessas duas amostras são ilustradas nas figuras 26 e 27 respectivamente, sendo os valores para os parâmetros de rede perpendiculares das mesmas mostrados na tabela 3.



**Figura 25:** Curvas de rocking para as amostras a)1352 e b)1510 na direção 004, experimental e simulada, obtida em sistema de duplo-cristal.





*Figura 26: Possível estrutura obtida para a amostra #1352 através de RC.*



*Figura 27: Possível estrutura obtida para a amostra #1510 através de RC.*

A tabela 2 mostra as relações entre as estruturas obtidas através da simulação das RC com as concentrações dos elementos constituintes das camadas. Os parâmetros de rede perpendiculares dessas estruturas são mostrados na tabela 3, com os erros obtidos da simulação por teoria dinâmica.

**Tabela 2:** Estruturas e composições das camadas nas amostras utilizadas.

<b>Amostra</b>	<b>GaAs buffer</b>	<b>GaAs buffer tensionada</b>	<b>GaAs<sub>y</sub>P<sub>1-y</sub> interfacial</b>	<b>Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>P</b>
1349	GaAs	GaAs <sub>0,998</sub> P <sub>0,002</sub>	-	Ga <sub>0,51</sub> In <sub>0,49</sub> P
1351	GaAs	GaAs <sub>0,998</sub> P <sub>0,002</sub>	-	Ga <sub>0,51</sub> In <sub>0,49</sub> P
1350	GaAs	GaAs <sub>0,997</sub> P <sub>0,003</sub>	GaAs <sub>0,16</sub> P <sub>0,84</sub>	Ga <sub>0,484</sub> In <sub>0,516</sub> P
1352	GaAs	GaAs <sub>0,998</sub> P <sub>0,002</sub>	GaAs <sub>0,16</sub> P <sub>0,84</sub>	Ga <sub>0,511</sub> In <sub>0,489</sub> P
1507	GaAs	GaAs <sub>0,993</sub> P <sub>0,007</sub>	GaAs <sub>0,4</sub> P <sub>0,6</sub>	Ga <sub>0,49</sub> In <sub>0,51</sub> P
1508	GaAs	GaAs <sub>0,993</sub> P <sub>0,007</sub>	GaAs <sub>0,4</sub> P <sub>0,6</sub>	Ga <sub>0,51</sub> In <sub>0,49</sub> P
1509	-	GaAs <sub>0,987</sub> P <sub>0,013</sub>	GaAs <sub>0,2</sub> P <sub>0,8</sub>	Ga <sub>0,476</sub> In <sub>0,524</sub> P
1510	-	GaAs <sub>0,996</sub> P <sub>0,004</sub>	GaAs <sub>0,5</sub> P <sub>0,5</sub>	Ga <sub>0,484</sub> In <sub>0,516</sub> P

**Tabela 3:** Valores obtidos para o parâmetro de rede perpendicular das camadas nas amostras analisadas.

<b>Amostra</b>	<b>GaAs buffer (Å)</b>	<b>GaAs buffer tensionada (Å)</b>	<b>GaAs<sub>y</sub>P<sub>1-y</sub> interfacial (Å)</b>	<b>Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>P (Å)</b>
1349	5,6539	5,652±0,001	-	5,655±0,001
1351	5,6539	5,652±0,001	-	5,655±0,001
1350	5,6539	5,637±0,001	5,48±0,01	5,666±0,001
1352	5,6539	5,652±0,001	5,48±0,01	5,655±0,001
1507	5,6539	5,651±0,001	5,53±0,01	5,663±0,001
1508	5,6539	5,651±0,001	5,53±0,01	5,655±0,001
1509	-	5,650±0,001	5,47±0,01	5,669±0,001
1510	-	5,652±0,001	5,55±0,01	5,666±0,001

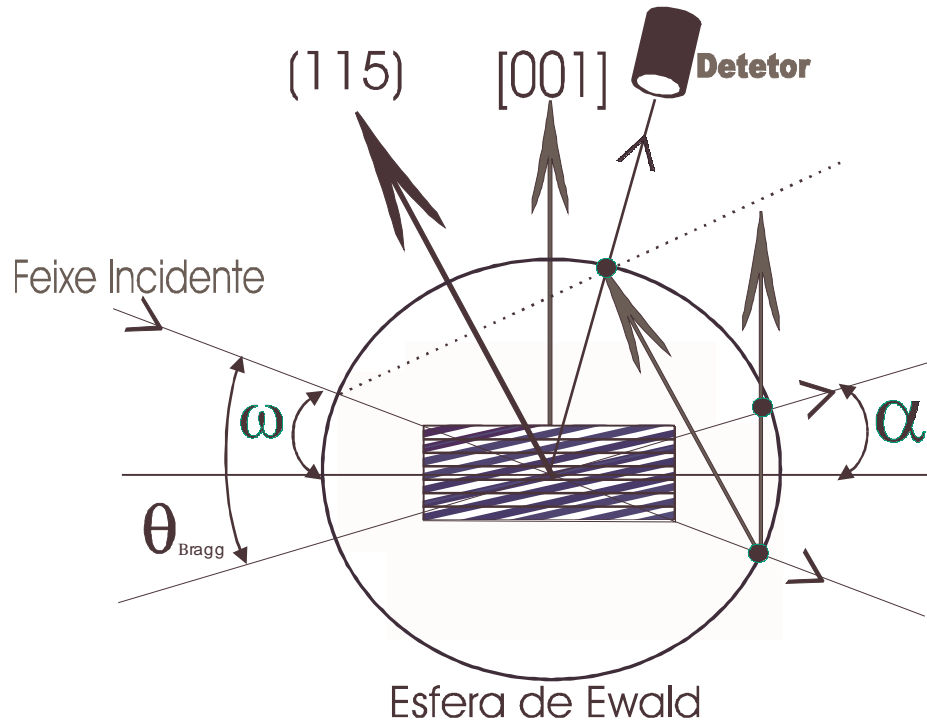
**Tabela 4:** Valores das espessuras obtidas através das taxas de crescimento e das simulações dos resultados experimentais, para as camadas buffer e GaInP.

<b>Amostra</b>	<b>Espessura (Å) buffer GaAs (cresc.)</b>	<b>Espessura (Å) buffer GaAs (simul.)</b>	<b>Espessura (Å) GaInP (cresc.)</b>	<b>Espessura (Å) GaInP (simul.)</b>
1349	3000	1000±120	53	60±10
1351	3000	2100±120	132	135±10
1350	3000	2100±120	264	310±10
1352	3000	1900±120	528	490±10
1507	1800	1600±120	53	55±10
1508	1800	1550±120	174	190±10
1509	1800	2200±120	290	300±10
1510	1800	2400±120	607	605±10

#### 4.2. Curvas de Rocking (Reflexões Assimétricas)

Uma outra maneira de introduzir uma dimensão a mais no processo de caracterização de estruturas epitaxiais por curvas de rocking, é através da utilização de reflexões assimétricas no sistema de DC, onde a difração dar-se-á por planos que não são paralelos à superfície da amostra. Nesta técnica, são necessárias duas medidas em geometrias diferentes para cada reflexão; uma geometria em que o feixe incide rasante em relação à superfície da amostra e é difratado com ângulo próximo a 90°, e outra em que o feixe incide com ângulo próximo a 90° e é difratado com ângulo rasante em relação à superfície. Devido ao fato de ser esta técnica muito utilizada na determinação dos parâmetros paralelo e perpendicular da rede da camada, nos processos de caracterização de materiais semicondutores, os cálculos que levam à esta determinação, já publicados na literatura<sup>[20]</sup> são mostrados nas equações 11 (a e

b). Entretanto, é necessário a medida da posição dos máximos dos picos de difração, que representam as contribuições das redes da camada e do substrato em ambas as geometrias, para o plano assimétrico desejado.



**Figura 28:** Geometria utilizada na determinação dos planos assimétricos de um cristal GaAs(001). Aqui os planos 115 é que serão medidos através de curvas de rocking.

O parâmetro de rede perpendicular é dado por

$$c = \frac{l\lambda}{2 \cos \phi \sin \theta} \quad (11-a)$$

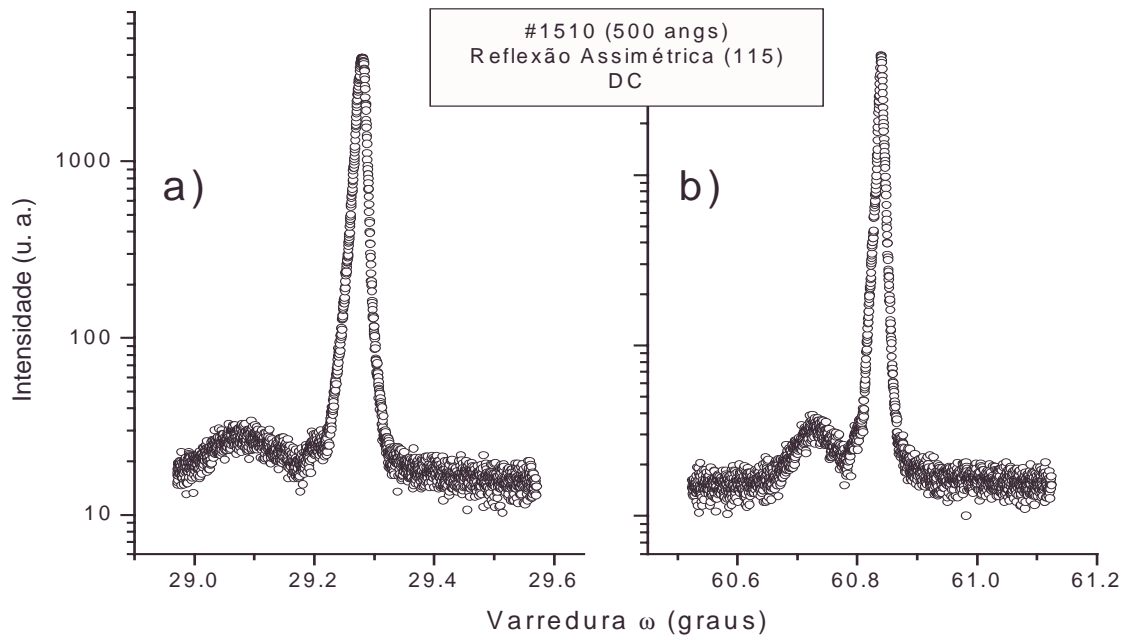
e o paralelo por

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta \sin \phi} \sqrt{h^2 + k^2} \quad (11-b)$$

onde  $\phi$  é o ângulo entre os planos paralelos e os inclinados.

A figura 29 mostra o resultado de varreduras assimétricas para a amostra 1510. Essa amostra foi a única que permitiu a detecção dos picos da camada de GaInP e do substrato (GaAs) nas duas geometrias, sendo que os valores para  $a_{//}$  e  $a_{\perp}$  obtidos destas duas medidas, são apresentados com suas respectivas precisões:

$$a_{//} = 5,65 \pm 0,02 \text{ \AA} \quad a_{\perp} = 5,67 \pm 0,02 \text{ \AA}.$$



**Figura 29:** Varredura  $\omega$  assimétrica para a amostra 1510 nas geometrias de incidência rasante a) e de saída rasante b).

### 4.3. Difração Múltipla de Raios-X

Os resultados a seguir, referem-se às varreduras Renninger feitas numa região em torno do espelho de  $\phi = 0^\circ$ , junto aos picos de superfície (BSD) da família {111}, para a possível observação de picos híbridos. Em alguns casos, isso se deu tanto para a varredura Renninger feita no substrato quanto para a varredura feita na camada. Já em outras medidas, a observação dos picos híbridos só foi possível em varreduras Renninger feitas no substrato, mesmo com pequena contribuição da rede da camada.

No caso mais crítico, ou seja, nas amostras com camada de GaInP com 50 Å dos dois conjuntos (parâmetros de rede ajustados e desajustados), devido ao efeito da pequena espessura, não foi possível observar nenhum pico híbrido na varredura feita no substrato.

Como o feixe secundário é difratado paralelamente à interface camada(GaInP)/camada(GaAsP)/substrato(GaAs), no caso BSD, torna-se possível observar contribuição de duas, e em alguns casos especiais, até 3 redes em uma única varredura Renninger, através da presença de picos multiplamente difratados por redes diferentes.

Serão apresentados em cada figura, os picos BSD medidos dos dois lados do espelho de simetria para varreduras Renninger feitas nas redes do substrato e da camada de GaInP, de cada amostra. A análise do conjunto de amostras com parâmetros de rede ajustados será feita em primeiro lugar, seguida da análise do conjunto com parâmetros de rede descasados.

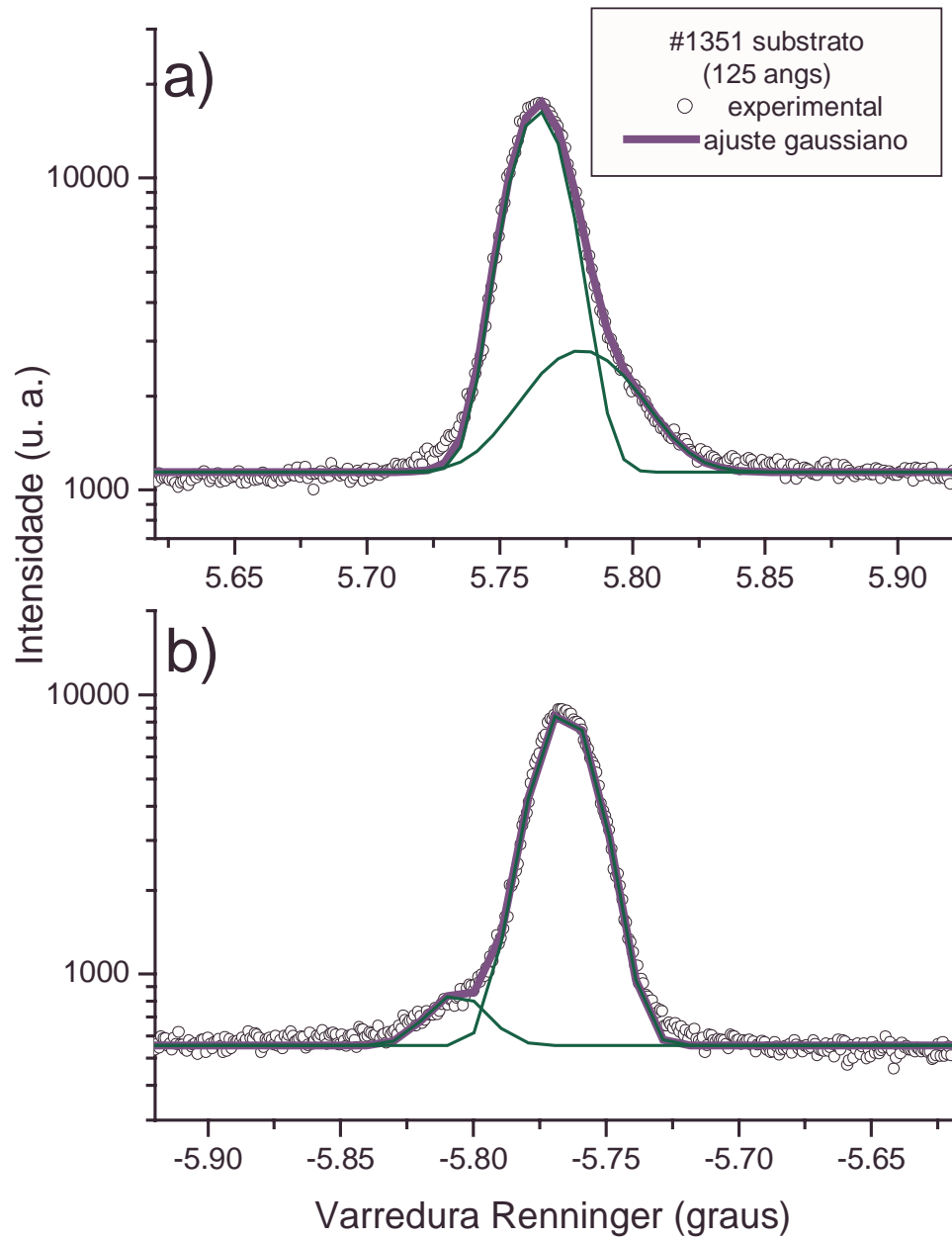
#### 4.3.1. Amostras com Parâmetros de Rede Casados (Ajustados)

Serão descritos aqui os resultados obtidos através de medidas de DM feitas junto aos picos BSD (1-11) e (-111) presentes nos espelhos de  $\phi = 0^\circ$  nas amostras que foram crescidas de tal forma a ficarem com os parâmetros de rede das camadas de GaInP e do substrato GaAs casados. Estão indicados aqui também, os ajustes feitos através do programa baseado na teoria de DM para ajuste de picos do caso de três-

feixes da DM<sup>[19]</sup>. Para rodar este programa, torna-se necessário entrar com os valores dos parâmetros de rede do substrato, ou eventualmente de uma camada quando fôr o caso, e o valor do parâmetro de rede perpendicular da camada, normalmente obtido das RC. Como resultado, pelo melhor ajuste dos perfís experimentais, podem então ser obtidos os parâmetros de rede paralelos, além da perfeição cristalina (largura mosaico) no plano das superfícies da camada e do substrato, em outras palavras, a superfície da amostra e a interface da heteroestrutura. Serão apresentadas também, as possíveis interpretações à partir desses resultados. Os resultados obtidos para os parâmetros de rede e a largura mosaico das amostras estão mostrados na tabela 5.

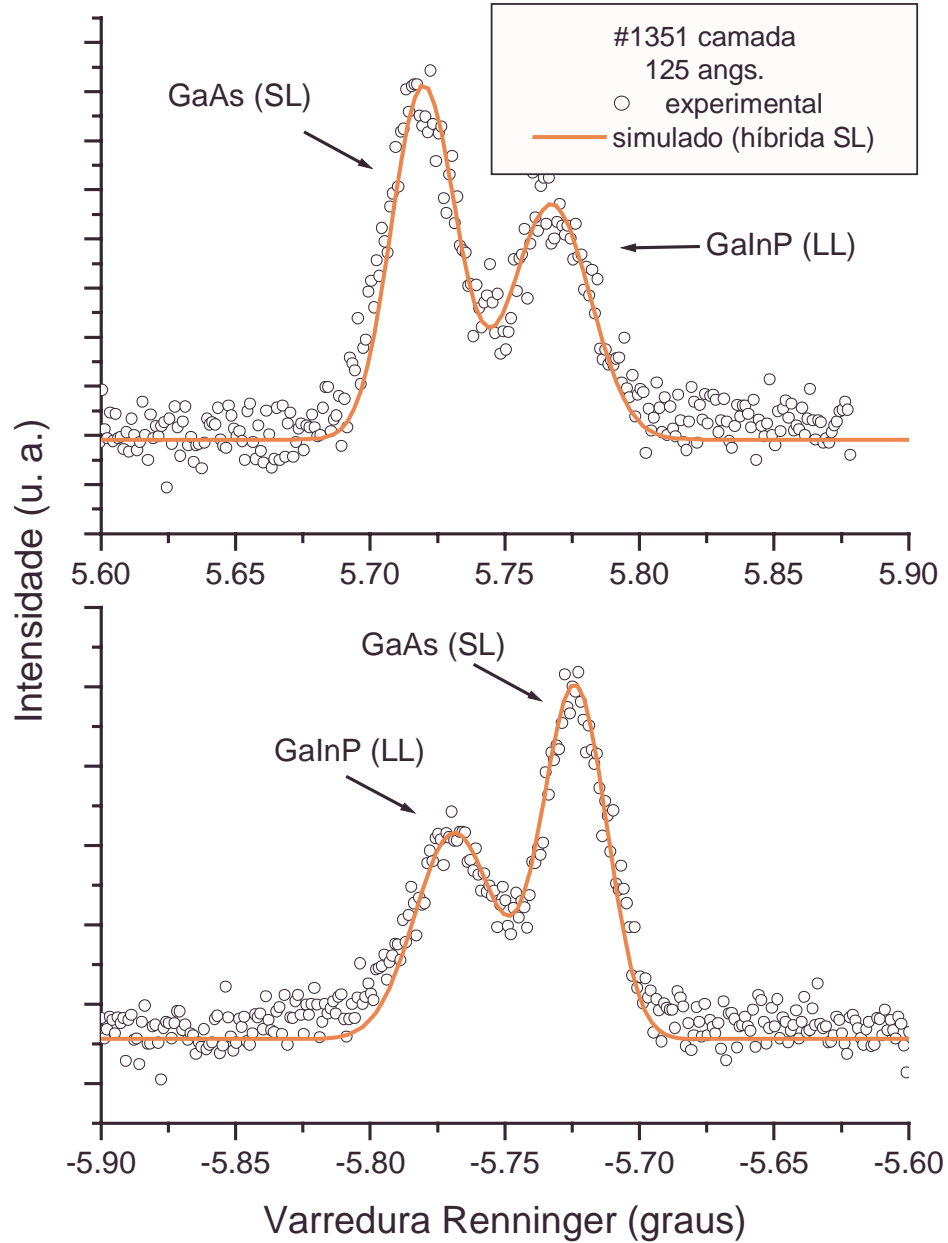
Os picos BSD (1-11) e (-111) em torno do espelho  $\phi = 0^\circ$ , obtidos da varredura Renninger feita no substrato da amostra #1351, são mostrados na figura 30. Uma vez que a amostra é uma heteroestrutura, encontram-se sobrepostos aos perfís medidos, os ajustes feitos por 2 gaussianas, representando as contribuições da rede do substrato, que aparece como o pico mais intenso e a contribuição híbrida (LS) da rede da camada (GaInP), que aparece como uma pequena assimetria junto a base do pico.

Nota-se que há uma diferença nas contribuições híbridas para os dois picos BSD, que envolvem reflexões secundárias distintas, portanto com geometrias distintas e também devido ao fato de estar essa varredura sendo feita numa rede diferente (substrato). É importante observar que a fraca contribuição híbrida, é visível apenas em escala logarítmica, exigindo que o ajuste, neste caso, seja feito com duas gaussianas, ao invés de utilizar o programa<sup>[19]</sup> baseado na teoria de DM desenvolvido para tal finalidade.



**Figura 30:** Varredura Renninger feita na amostra 1351 em torno do espelho de  $0^\circ$  no substrato, a) pico (1-11) e b) pico (-111).



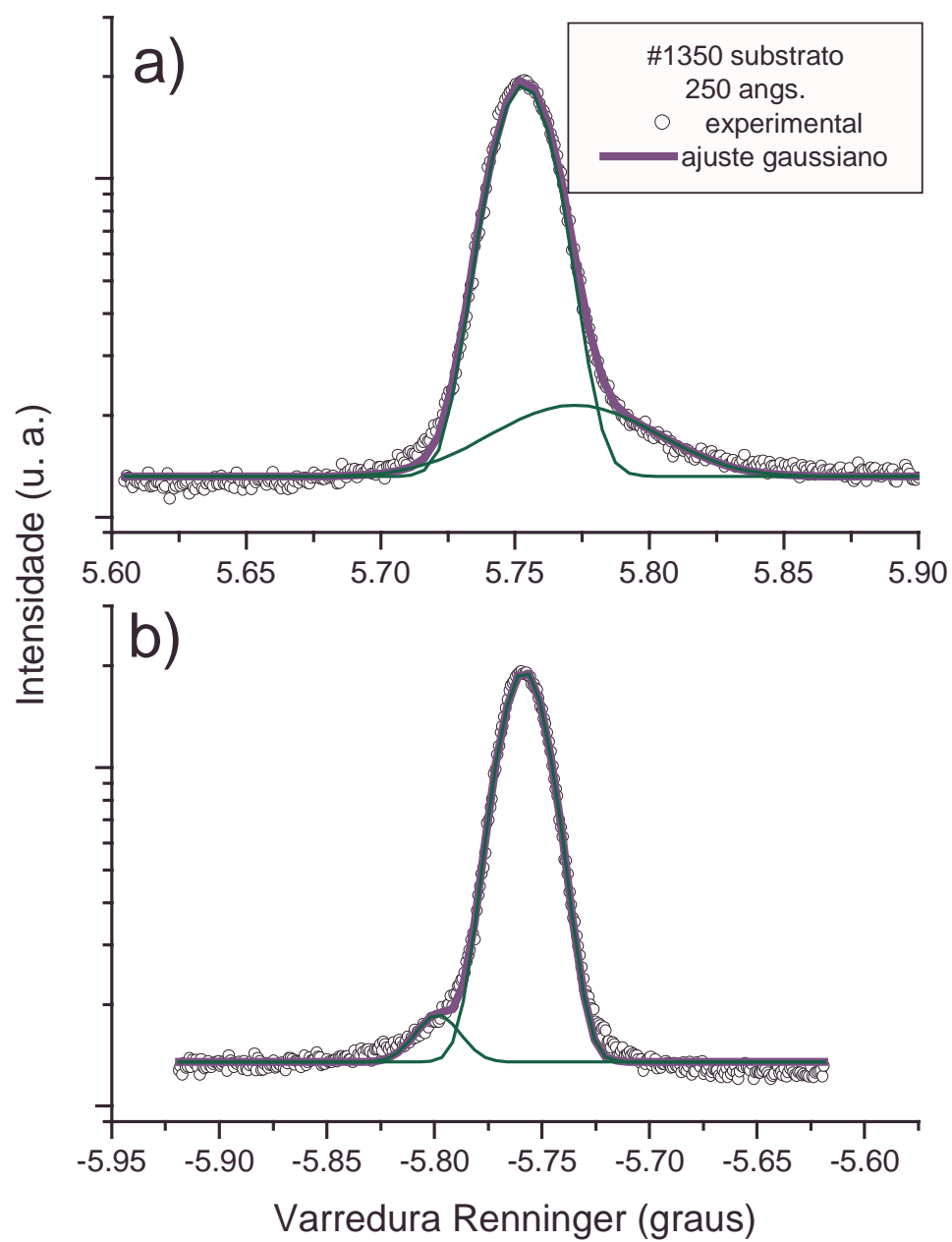


**Figura 31:** Varredura Renninger feita na amostra 1351 em torno do espelho de  $0^\circ$  na camada, a) pico (1-11) e b) pico (-111).

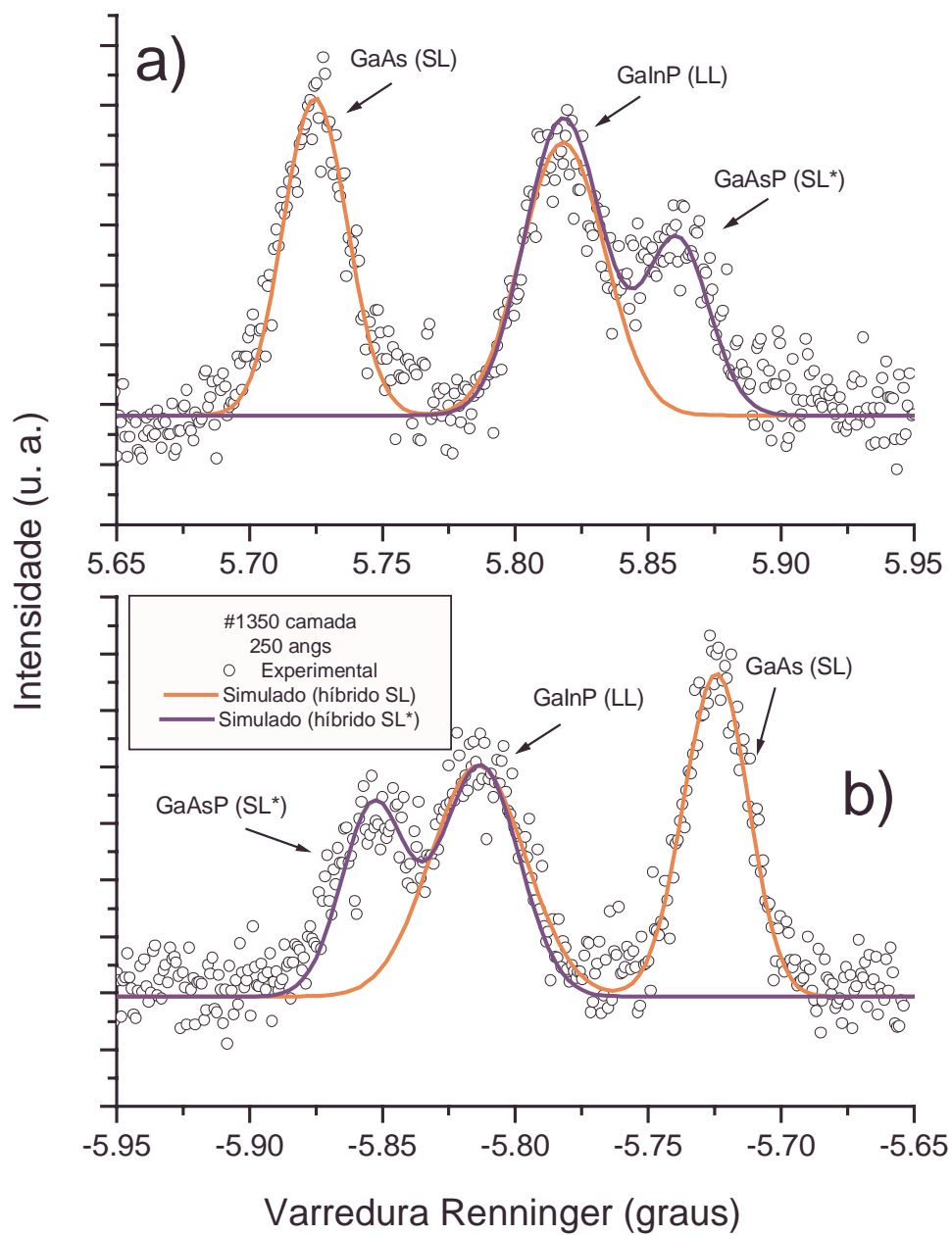
Na figura 31 são mostrados os picos BSD medidos agora na varredura Renninger feita na camada de GaInP da amostra #1351. Observa-se claramente a

presença do pico de DM da rede da camada (LL) e além deste, o pico híbrido (SL) referente à rede do GaAs, sendo este último mais intenso. Neste caso, o programa de ajuste de picos de DM para casos de três-feixes, foi utilizado considerando o parâmetro de rede perpendicular da camada obtido da RC e, forneceu, através das posições dos picos, os parâmetros de rede paralelos da camada e do substrato. Esses valores, assim como os obtidos da largura mosaico, para essa amostra, estão apresentados na tabela 5. Deve-se notar que não foi possível detectar a presença da camada de GaAsP na interface camada/substrato desta amostra nas varreduras Renninger, da mesma forma que através da RC.

Na figura 32, observa-se pela varredura Renninger feita no substrato da amostra #1350, que o mesmo efeito de ocorrência de uma fraca contribuição híbrida da rede da camada ocorreu junto a base do pico BSD do substrato. Não foi possível utilizar-se o programa de ajuste baseado na DM e o ajuste só foi possível considerando-se duas gaussianas em escala logarítmica. Novamente, o mesmo efeito das diferentes contribuições híbridas para simetria dos picos BSD que ocorreu na amostra #1351, é observado.

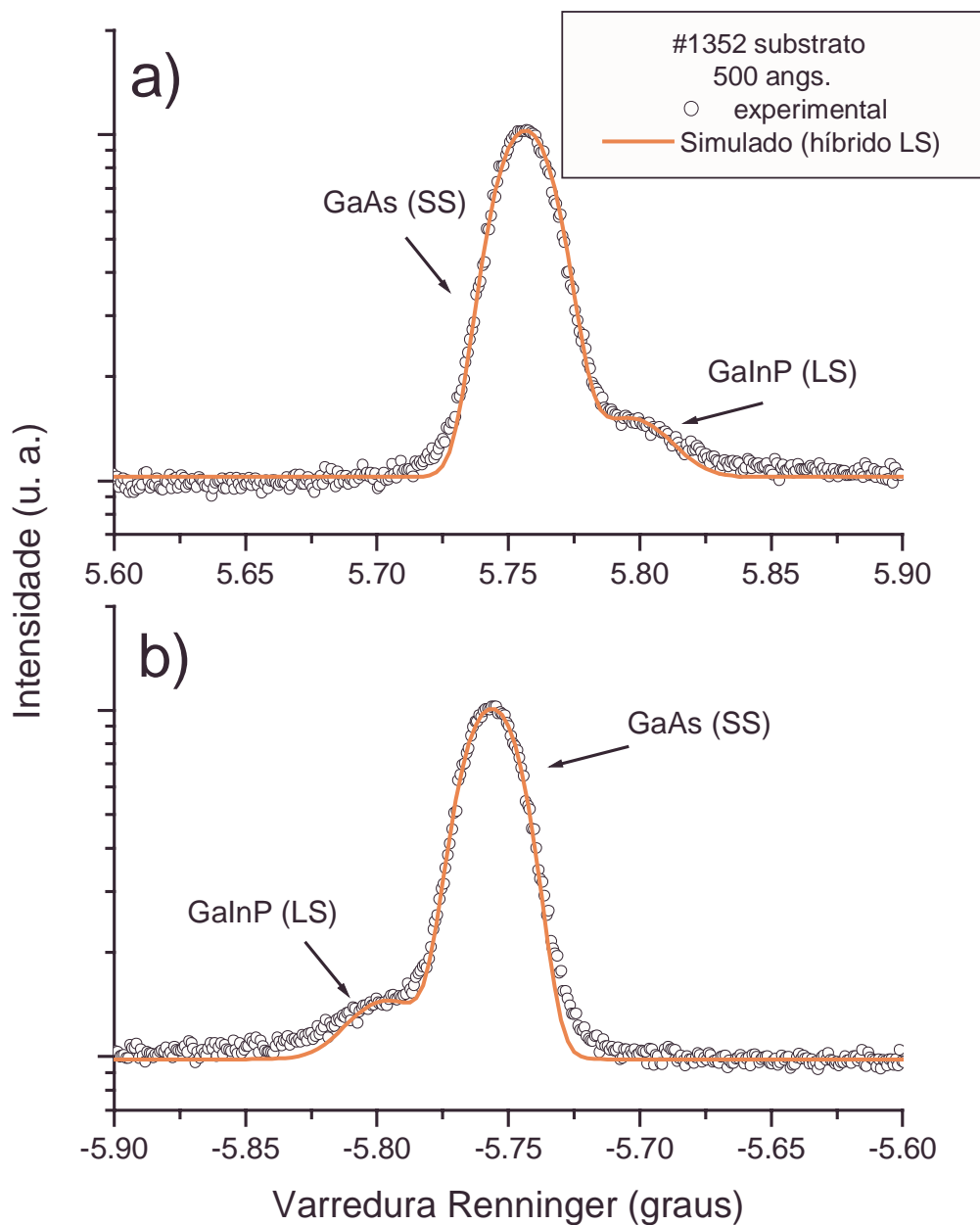


**Figura 32:** Varredura Renninger feita na amostra 1350 em torno do espelho de  $0^\circ$  no substrato, a) pico (1-11) e b) pico (-111).



**Figura 33:** Varredura Renninger feita na amostra 1350 em torno do espelho de  $0^\circ$  na camada, a) pico (1-11) e b) pico (-111).

A figura 33 mostra as varreduras Renninger em torno dos picos BSD do espelho de  $\phi = 0^\circ$  feitas na rede da camada (GaInP) da amostra #1350. Nota-se agora, que além do pico de DM da camada (LL) que é esperado, e do pico híbrido do substrato (SL), aparece um terceiro pico claramente visível. Este último pico foi identificado como sendo a contribuição híbrida da camada de GaAsP (SL\*) para essa varredura Renninger sendo ajustado através do programa baseado na DM. A presença desta fina camada também foi detectada na RC. Os valores dos parâmetros de rede (paralelo e perpendicular) e larguras mosaico na direção paralela obtidos para as três redes consideradas, encontram-se na tabela 5. Desde que o programa baseado na DM permite apenas o ajuste de uma contribuição híbrida, foi necessário que o ajuste fosse realizado em duas etapas, cujos resultados são mostradas nesta figura. Na primeira etapa (ajuste em vermelho), considera-se o sistema GaInP/GaAs, enquanto que na segunda (ajuste em azul), o sistema GaInP/GaAsP é considerado.



**Figura 34:** Varredura Renninger feita na amostra 1352 em torno do espelho de  $0^\circ$  no substrato, a) pico (1-11) e b) pico (-111).

As medidas e ajustes utilizando o programa de DM para os picos BSD da amostra #1352 (500 Å), são mostrados na figura 34. Neste caso a varredura Renninger

foi feita na rede do substrato, e mostra um pico intenso correspondente à contribuição do substrato (SS) e outro menor, relativo à reflexão híbrida da camada GaInP (LS), porém com intensidade suficiente para permitir o ajuste através do programa. Novamente, os parâmetros de rede e largura mosaico seguem mostrados na tabela 5.

Como o pico da camada GaInP encontra-se casado ao do substrato, não foi possível a realização de varreduras Renninger na sua rede.

**Tabela 5:**  $a_{//}$  e largura mosaico obtidos através de DM para as amostras com parâmetros de rede supostamente ajustados. O  $a_{\perp}$  foi obtido através de RC.

<b>Amostra</b>	<b>Largura Mosaico GaAs (seg. arco)</b>	<b><math>a_{//}</math> GaAsP (Å)</b>	<b>Largura Mosaico (seg. arco)</b>	<b><math>a_{//}</math> GaInP (Å)</b>	<b>Largura Mosaico (seg. arco)</b>
1351	35" $\pm 2$	-	-	5,6385 $\pm 0,0003$	52" $\pm 2$
1350	34" $\pm 2$	5,5679 $\pm 0,0003$	46" $\pm 2$	5,6250 $\pm 0,0003$	67" $\pm 2$
1352	29" $\pm 2$	-	-	5,647 $\pm 0,0003$	185" $\pm 2$

A análise dos resultados apresentados na tabela 5 mostra, em primeiro lugar, que só foi possível utilizar o programa baseado na DM no ajuste do pico BSD híbrido da camada interfacial de GaAsP para a amostra #1350 (250 Å). Sendo assim, somente para essa amostra é que se conseguiu determinar o parâmetro de rede paralelo da fina (20 Å) camada interfacial GaAsP (5,5679 Å). Observa-se uma forte distorção na rede desta camada, pois paralelamente à interface essa camada tende a se ajustar à rede do GaAs. Com relação a largura mosaico na superfície dessa camada, o valor obtido (46"), apesar de maior que o do substrato (34"), indica uma boa perfeição cristalina nesse plano, ou seja, a tensão na rede não está influenciando na orientação das regiões cristalinas difratantes na superfície. Infelizmente, não é possível a análise da perfeição cristalina na direção de crescimento devido a sua pequena espessura e localização na heteroestrutura.

Com relação a camada GaInP, nas três amostras analisadas por varreduras Renninger, os resultados mostram a influência da rede do GaAsP "vista" por todas elas no início do processo dos seus respectivos crescimentos. Essa hipótese é confirmada

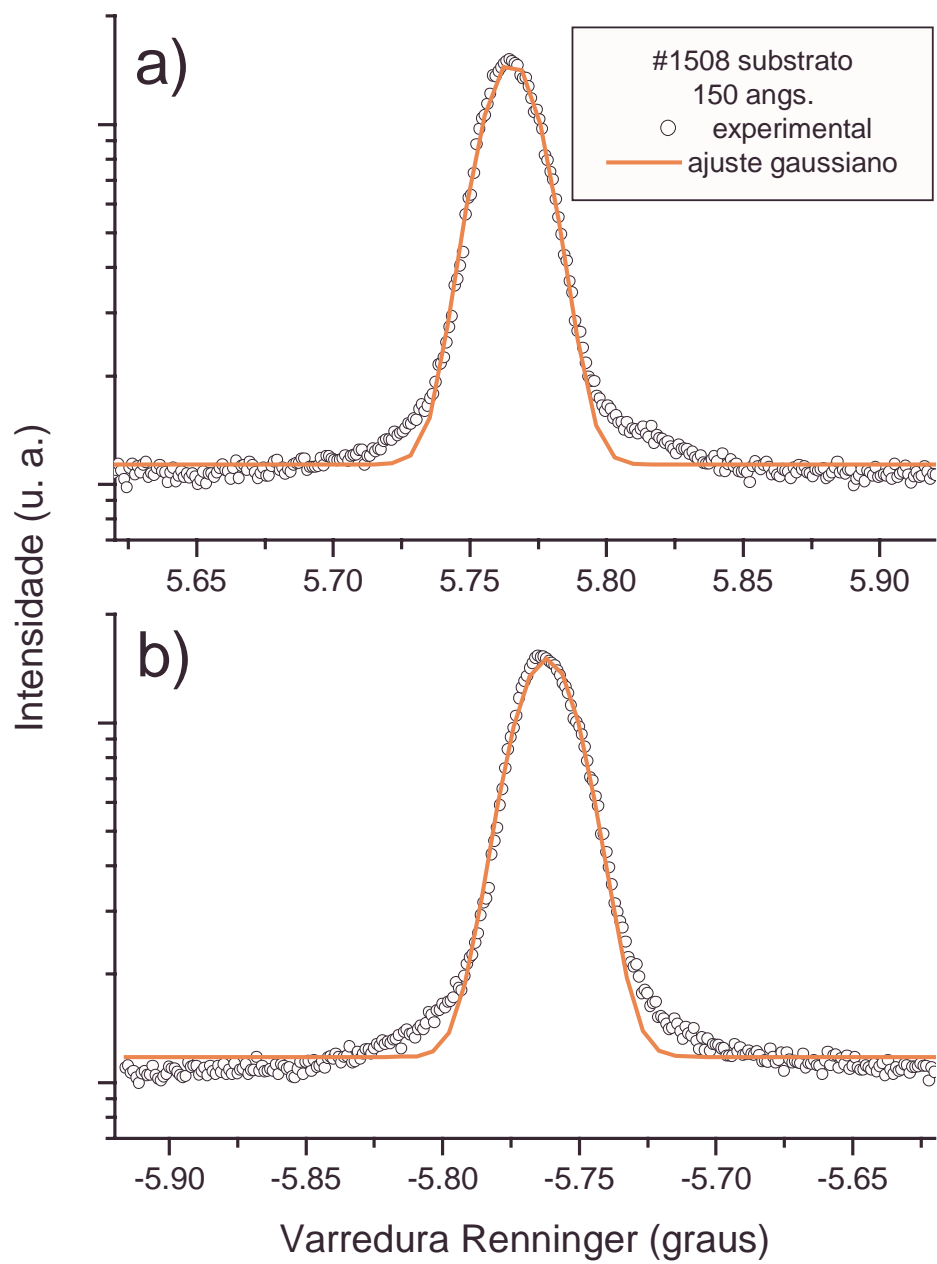
pela observação de que a camada de GaInP mais espessa é a que apresenta o parâmetros de rede paralelo ( $5,6470 \text{ \AA}$ ) mais próximo do GaAs. Por outro lado, pode-se inferir que a largura mosaico na superfície é maior justamente para essa camada mais espessa, com maior desorientação entre as regiões difratantes, embora essa conclusão seja enfraquecida pelo fato de que esse alto valor ( $185''$ ) da largura mosaico foi obtido do ajuste do pico híbrido da camada na varredura Renninger feita no substrato. É interessante notar ainda, que essa amostra apresenta a maior perfeição cristalina na sua interface GaAsP/GaAs, isto é, menor valor para a largura mosaico ( $29''$ ).

#### **4.3.2. Amostras com Parâmetros de Rede Descasados (Desajustados)**

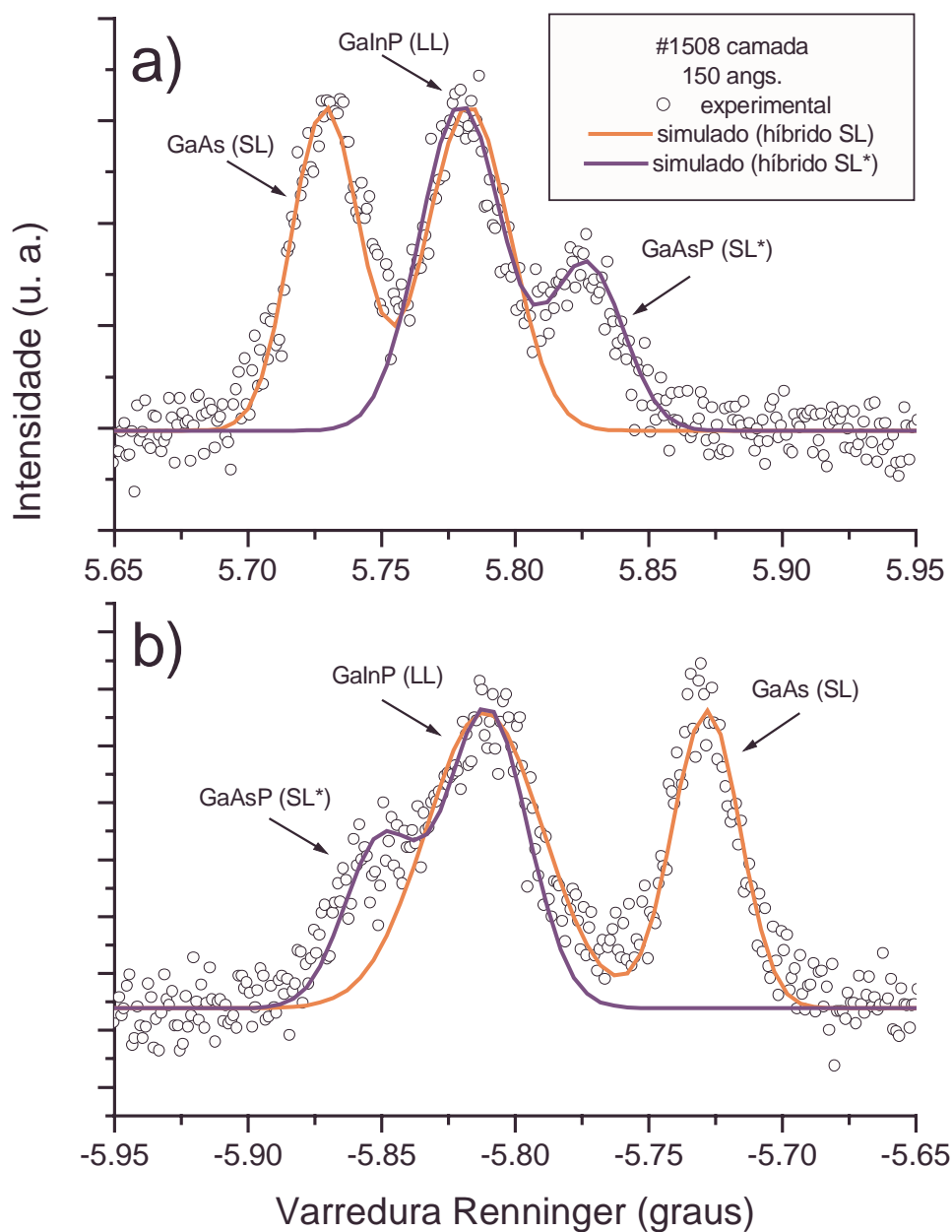
Nesta seção, serão utilizados procedimentos análogos aos usados na seção anterior (4.3.1), para a análise do conjunto de amostras que foram crescidas de tal forma, que os parâmetros de rede das camadas viessem a ficar descasados em relação aos do substrato.

Vamos considerar a figura 35, que mostra os picos BSD da varredura feita no substrato da amostra #1508 ( $150 \text{ \AA}$ ), cujos parâmetros de rede das camadas de GaInP deveriam estar descasados em relação aos do GaAs. Mostra-se na figura o melhor ajuste possível do pico BSD considerando-se apenas uma gaussiana, pois observa-se que o alargamento da base pico é simétrico, inviabilizando tentativas com um número maior de gaussianas. Isto indica que a amostra deve estar tensionada a essa espessura de camada, pois pela RC foi identificada a contribuição de uma camada de GaAsP na interface GaInP/buffer. Além disso, o parâmetro de rede da camada GaInP ( $5,655 \text{ \AA}$ ) está muito próximo do parâmetro do GaAs ( $5,6539 \text{ \AA}$ ).





**Figura 35:** Varredura Renninger feita na amostra 1508 em torno do espelho de  $0^\circ$  no substrato, a) pico (1-11) e b) pico (-111).

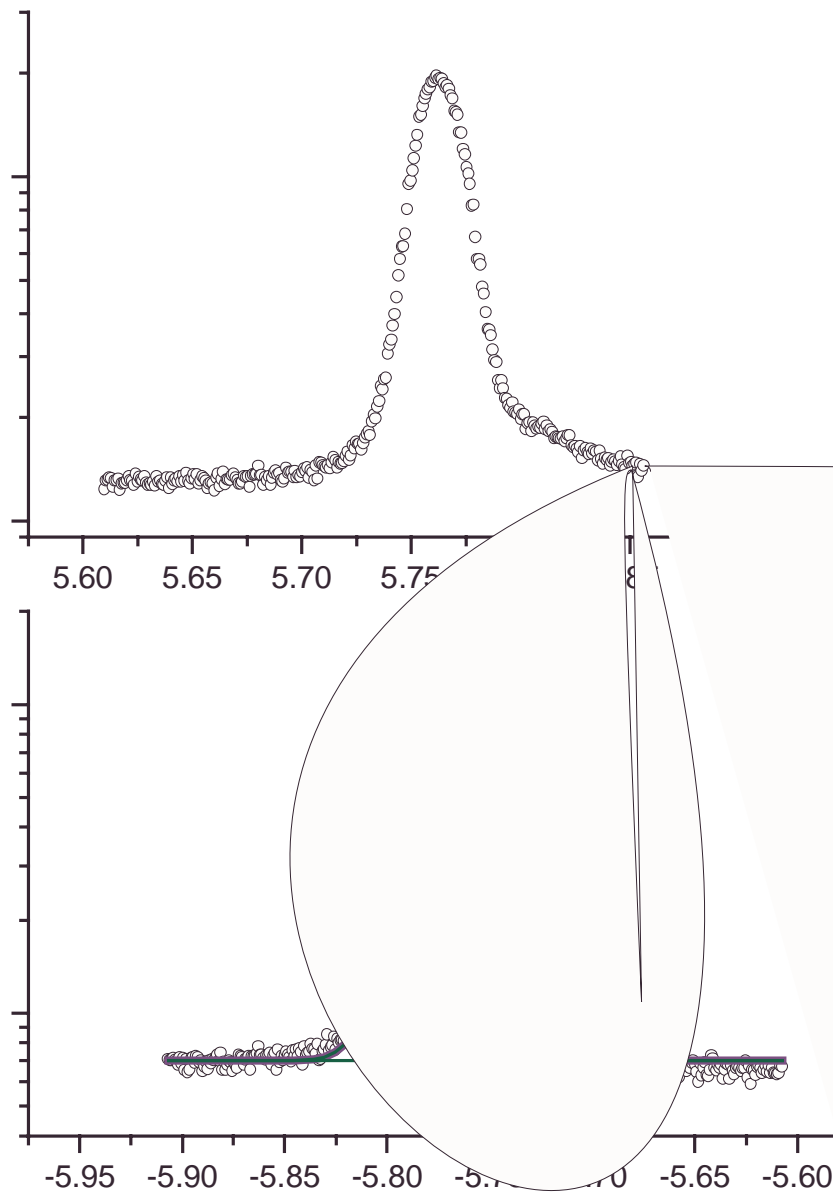


**Figura 36:** Varredura Renninger feita na amostra 1508 em torno do espelho de  $0^\circ$  na camada, a) pico (1-11) e b) pico (-111).

A varredura Renninger no intervalo próximo aos picos BSD no espelho  $0^\circ$ , medida na camada da amostra #1508 está indicada na figura 36. Nota-se 3 picos de forma similar aos medidos e já descritos anteriormente para o outro conjunto de

amostras, onde os dois picos mais intensos correspondem às contribuições da camada GaInP (LL) e do substrato GaAs (SL), e um terceiro pico, menos intenso que os demais, correspondente a camada de interface GaAsP (SL\*). Os bons ajustes obtidos para os picos, também feitos em duas etapas, permitiram a determinação dos parâmetros de rede (paralelo e perpendicular) das redes presentes nessa amostra e são mostrados na tabela 6, juntamente com os valores das larguras mosaico das três redes detectadas.

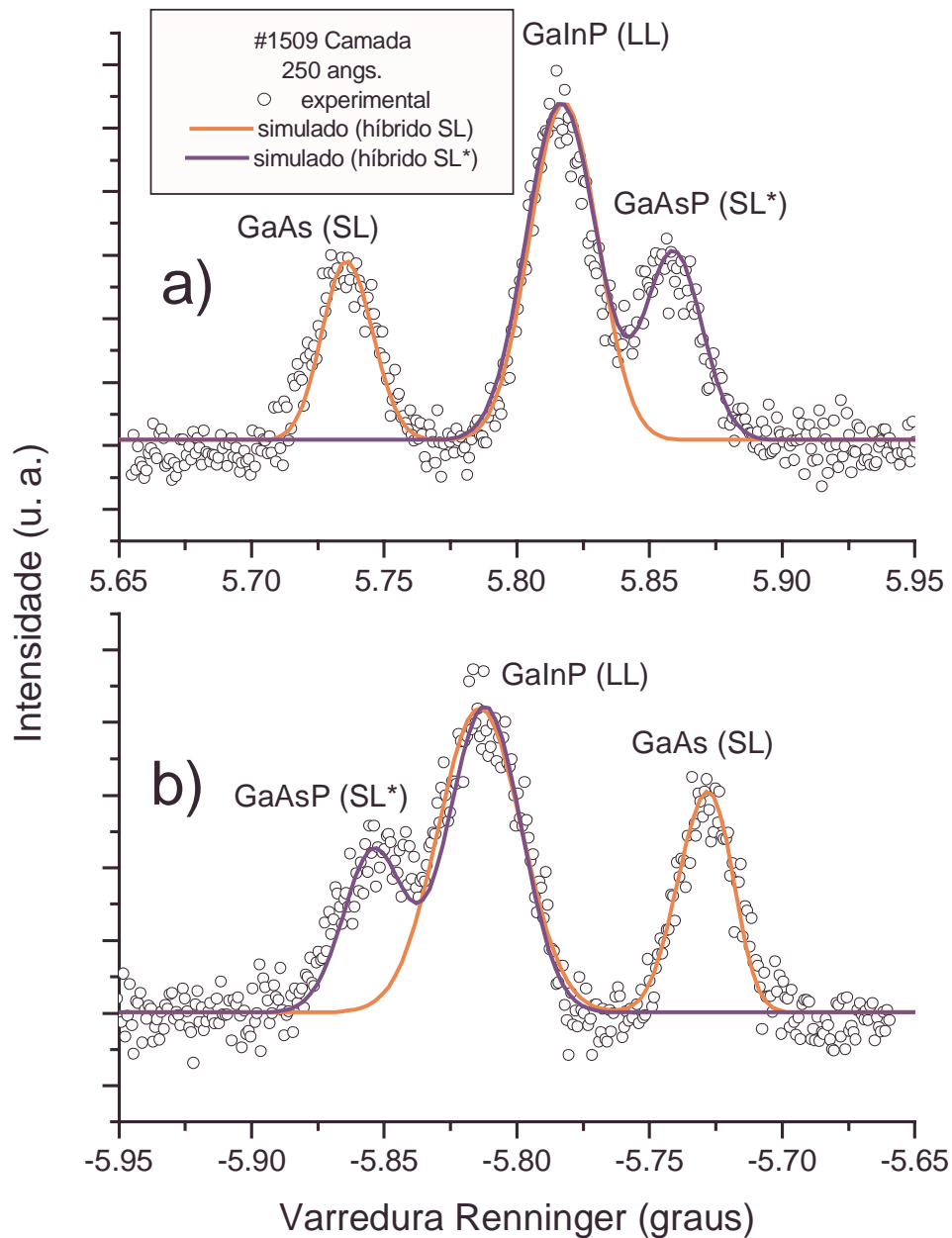
Outro resultado interessante obtido aqui, é o fato de a intensidade do pico da camada GaInP (LL), mesmo com a varredura sendo feita nessa rede, ser tão intenso quanto o pico híbrido do substrato (SL). Esta é a camada mais externa da estrutura e a sua pequena espessura deve ser responsável pelo efeito da igualdade de intensidades. Caso essa hipótese seja realmente verdadeira, deve-se obter um realce deste pico (LL) em comparação ao pico híbrido do substrato (SL), com o aumento da espessura da camada GaInP, devido à absorção do feixe primário nesta camada.



**Figura 37:** Varredura Renninger feita na amostra 1509 em torno do espelho de  $0^\circ$  no substrato, a) pico  $(-111)$  da amostra, b) pico  $(-111)$  do substrato.

Na figura 37, observa-se pela varredura Renninger feita no substrato da amostra #1509, que o mesmo efeito de ocorrência de uma fraca contribuição híbrida da rede da camada ocorreu junto a base do pico BSD do substrato. Novamente com o

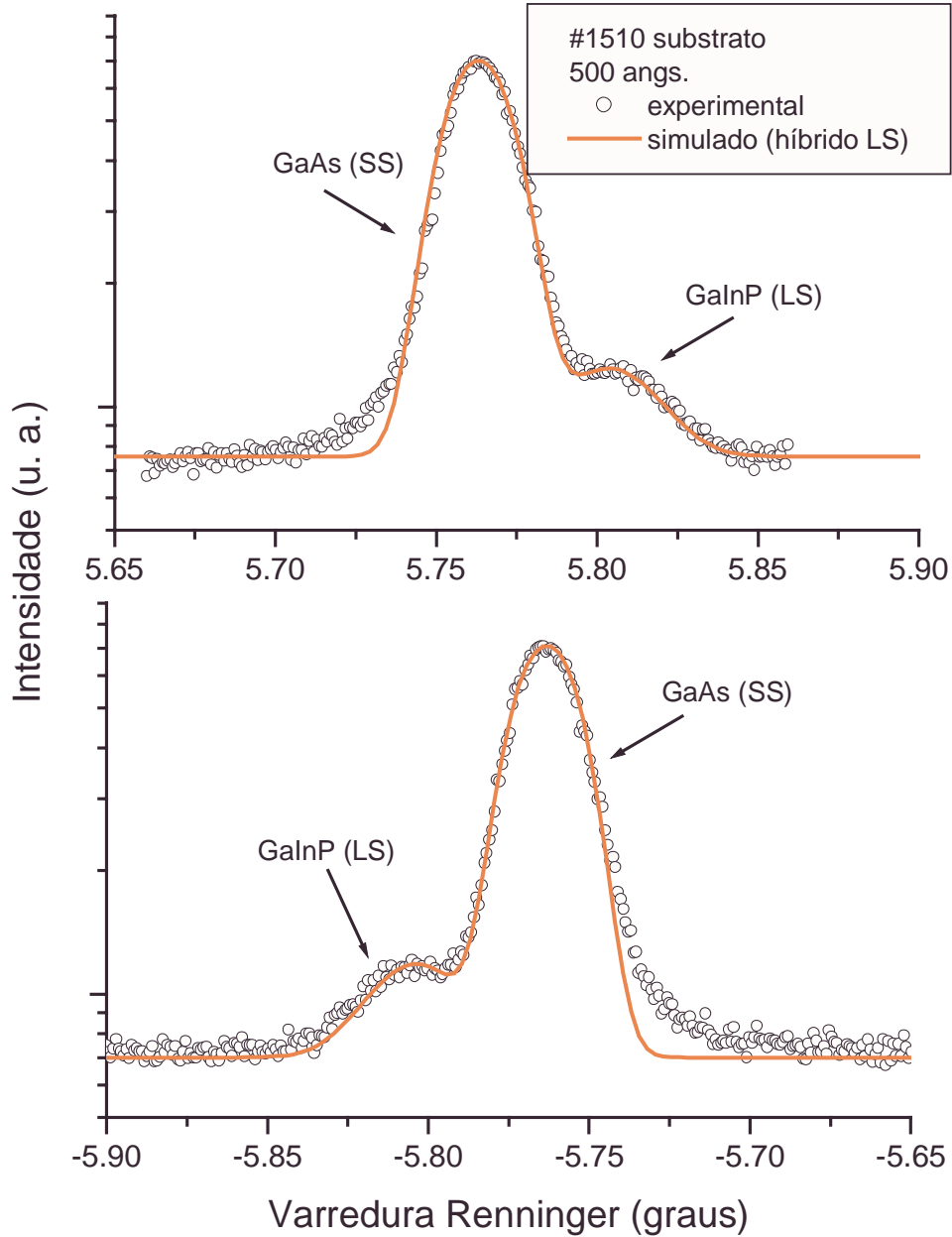
ocorreu com outras amostras, não foi possível utilizar-se o programa de ajuste baseado na DM. Desse modo só possível fazer o ajuste dos picos considerando-se duas gaussianas, como já foi descrito anteriormente.



**Figura 38:** Varredura Renninger feita na amostra 1509 em torno do espelho de  $0^\circ$  na camada, a) pico (1-11) e b) pico (-111).

Assim como ocorreu com a amostra 1508 (150 Å), observa-se através da figura 38 que na varredura Renninger feita na camada GaInP da amostra 1509 (250 Å), dois picos híbridos, SL e SL\* foram detectados. Esses picos foram ajustados pelo programa utilizando os parâmetros de rede perpendicular do substrato e da camada interfacial GaAsP que foram obtidos pelas RC. O ajuste foi feito como nos outros casos, ou seja, em duas etapas, ajustando um pico híbrido por vez. O efeito da espessura da camada mais externa (GaInP) novamente aparece aqui, onde o pico de DM relativo a essa rede (LL) aparece agora mais intenso que o pico híbrido do substrato GaAs (SL). Os valores dos parâmetros de rede e larguras mosaico de superfície das três redes detectadas, encontram-se na tabela 6.

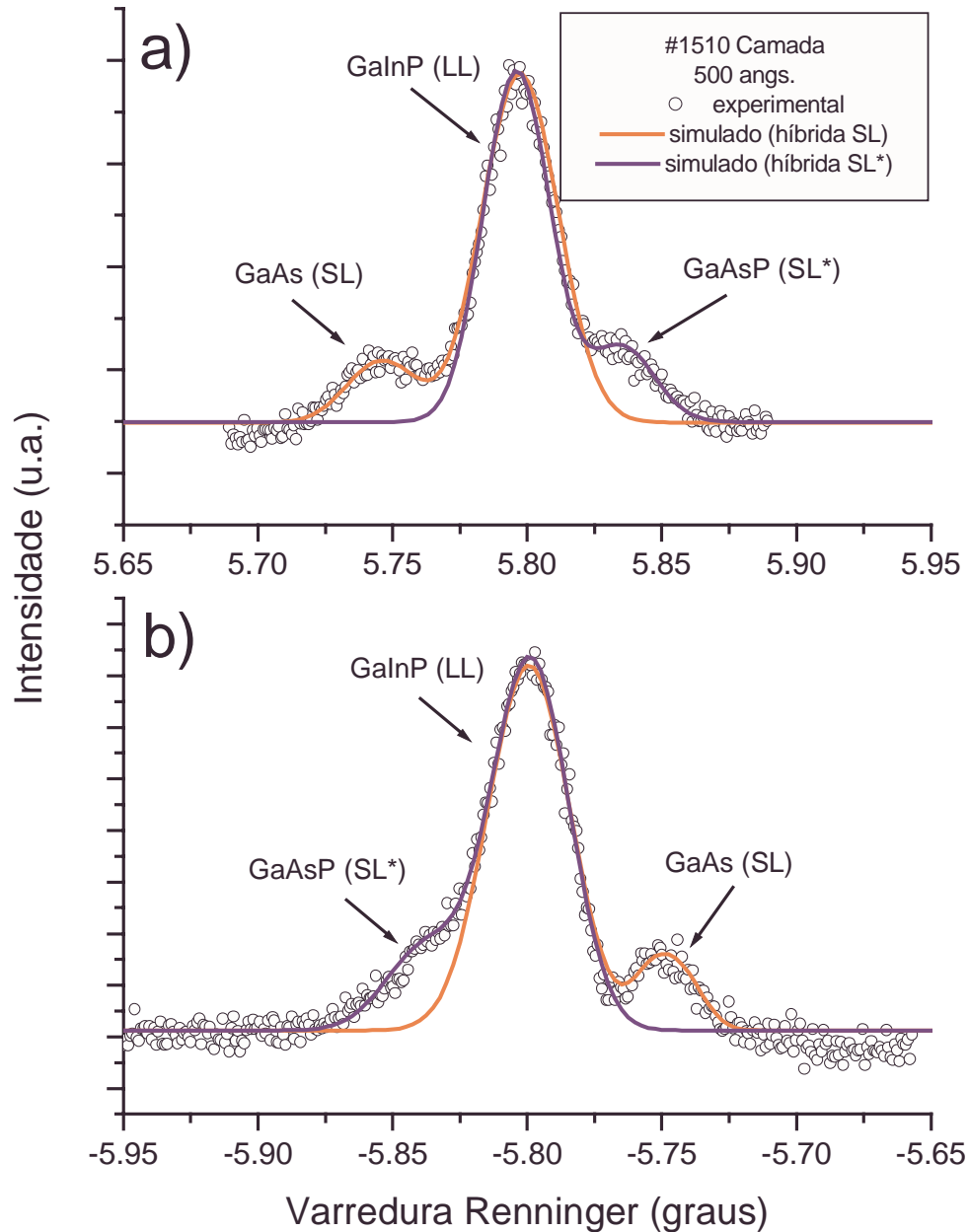
As medidas e ajustes utilizando o programa de DM para os picos BSD da amostra #1510 (500 Å), são mostrados na figura 39. A varredura Renninger feita no substrato desta amostra, forneceu resultados que permitiram um bom ajuste com o programa já citado neste trabalho. Foi possível através da figura 39 observar e ajustar, além do pico do substrato (SS), um pico híbrido com parâmetros referentes à camada de GaInP (LS). Os parâmetros de rede e largura mosaico obtidos são apresentados na tabela 6.



**Figura 39:** Varredura Renninger feita na amostra 1510 em torno do espelho de  $0^\circ$  no substrato, a) pico (1-11) e b) pico (-111).

Finalmente, através da figura 40, observa-se que através da varredura Renninger feita na camada da amostra #1510 (500 Å), assim como ocorreu com a

amostra #1509 (250 Å), encontra-se nesta figura, em cada lado do espelhos de 0°, um pico bastante intenso relativo à rede camada GaInP (LL) e outros dois picos híbridos que foram ajustados com parâmetros de rede e larguras mosaico da camada interfacial GaAsP (SL\*) e do substrato (SL). Estes valores estão mostrados na tabela 6.



**Figura 40:** Varredura Renninger feita na amostra 1510 em torno do espelho de 0° na camada, a) pico (1-11) e b) pico (-111).



Aqui, o efeito da espessura da camada de GaInP no aumento da intensidade do pico (LL) de DM é ainda mais evidente, ou seja, o pico desta rede é o mais intenso na varredura, sendo o pico híbrido do substrato (SL) bastante reduzido, como era esperado.

Os valores dos parâmetros de rede paralelos bem como da largura mosaico das redes das amostras com parâmetros de rede descasados, obtidas através de DM estão indicadas na tabela 6.

**Tabela 6:**  $a_{//}$  e largura mosaico obtidos através de DM para as amostras com parâmetros de rede supostamente desajustados. O  $a_{\perp}$  foi obtido através de RC.

<b>Amostra</b>	<b>Largura Mosaico GaAs (seg. arco)</b>	<b><math>a_{//}</math> GaAsP (Å)</b>	<b>Largura Mosaico (seg. arco)</b>	<b><math>a_{//}</math> GaInP (Å)</b>	<b>Largura Mosaico (seg. arco)</b>
1508	36" $\pm 2$	5,5793 $\pm 0,0003$	50" $\pm 2$	5,6195 $\pm 0,0003$	86" $\pm 2$
1509	24" $\pm 2$	5,5641 $\pm 0,0003$	46" $\pm 2$	5,6307 $\pm 0,0003$	56" $\pm 2$
1510	29" $\pm 2$	5,5910 $\pm 0,0003$	57" $\pm 2$	5,6430 $\pm 0,0003$	55" $\pm 2$

Dentre as amostras em que as redes encontram-se descasadas, três delas forneceram resultados que possibilitaram ajustes dos picos através do programa baseado na DM. A primeira observação dos resultados da análise nas finas (13 a 16 Å) camadas de GaAsP, mostra uma pequena distorção nessa rede para duas amostras (#1508 e #1510) e uma grande distorção para a amostra #1509, da mesma ordem daquela encontrada na análise do conjunto anterior. É interessante notar que o mesmo valor obtido no caso anterior para a largura mosaico de superfície da camada foi repetido neste caso. No entanto, de modo geral, as larguras mosaico na superfície na camada de GaAsP para as três amostras são de mesma ordem.

Com relação às camadas de GaInP, pode-se observar uma deformação tetragonal nas três amostras, sendo que o parâmetro de rede paralelo aumenta com a espessura da camada, e novamente o efeito de relaxação de tensão na camada, por aumento de sua espessura, é observado.

Quanto a largura mosaico na superfície das camadas GaInP, observa-se o mesmo valor ( $\sim 56''$ ) para essa grandeza nas duas amostras mais espessas. No entanto, uma desorientação de regiões difratantes bem maior ( $86''$ ), não esperada, foi obtida para a amostra com camada GaInP menos espessa (#1508). Deve-se lembrar ainda que para essa amostra, não foi possível a medida da contribuição da camada GaInP na varredura Renninger feita no substrato.

É interessante fazer uma comparação entre os resultados obtidos para  $a_{//}$  e  $a_{\perp}$  através das três técnicas, RC (simétrica), RC (assimétrica) e DM. Como somente com a amostra #1510 é que se conseguiu resultados de  $a_{//}$  e  $a_{\perp}$  usando RC (assimétricas), portanto somente com esta é que faremos essa comparação (tabela 7).

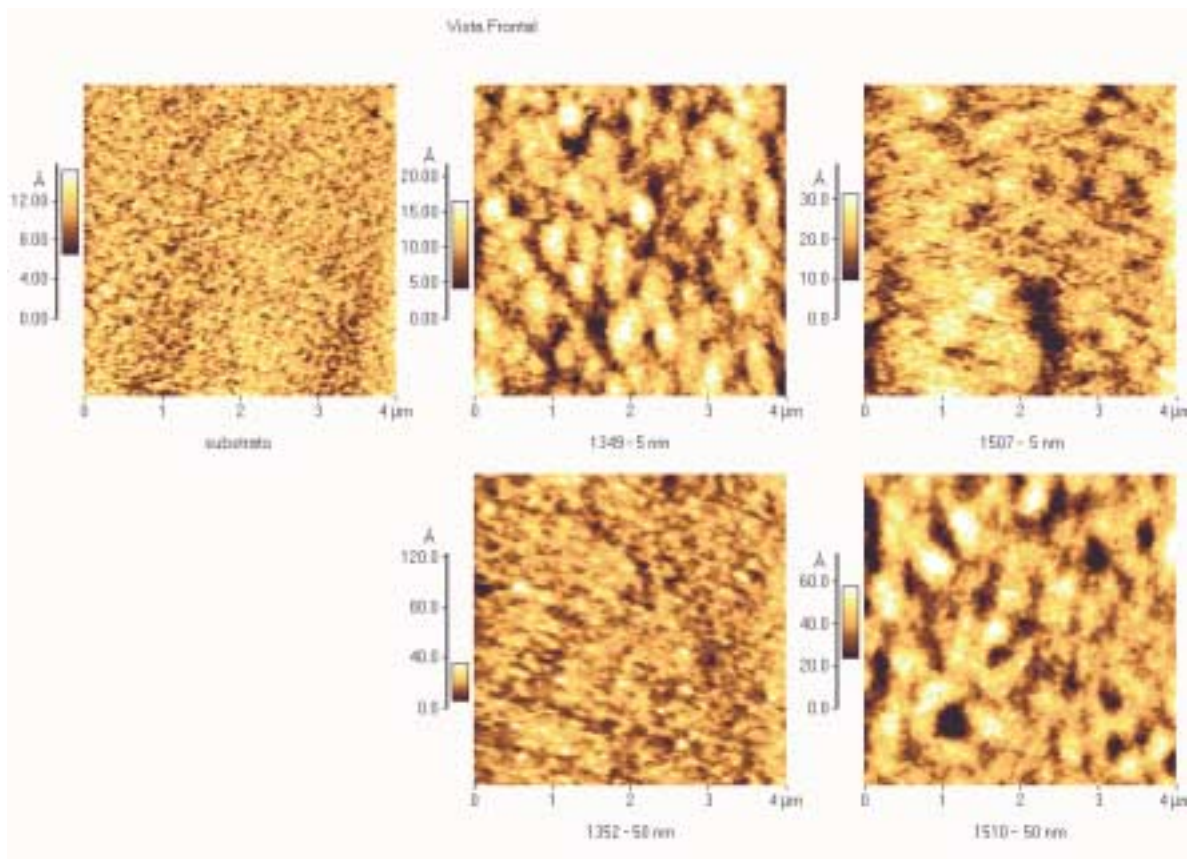
**Tabela 7:** Valores de  $a_{//}$  e  $a_{\perp}$  para a amostra 1510 obtidos com as três técnicas utilizadas neste trabalho.

<b>Amostra 1510 (500) Camada GaInP</b>	<b>Reflexão Simétrica</b>	<b>Reflexão Assimétrica</b>	<b>DM</b>
$a_{\perp}$	$5,666 \pm 0,001 \text{ \AA}$	$5,67 \pm 0,02 \text{ \AA}$	$5,6662 \pm 0,0003 \text{ \AA}$
$a_{//}$	-	$5,65 \pm 0,02 \text{ \AA}$	$5,6430 \pm 0,0003 \text{ \AA}$

Os resultados obtidos através da DM se mostram mais confiáveis que aqueles obtidos com RC (assimétricas), como pode-se verificar através dos dígitos significativos que acompanham os valores obtidos, onde com o uso da DM temos confiabilidade nos resultados com quatro dígitos, enquanto nos resultados obtidos através de RC (assimétricas) essa confiança se dá com apenas dois dígitos.

#### 4.4. Microscopia de Força Atômica - (AFM)

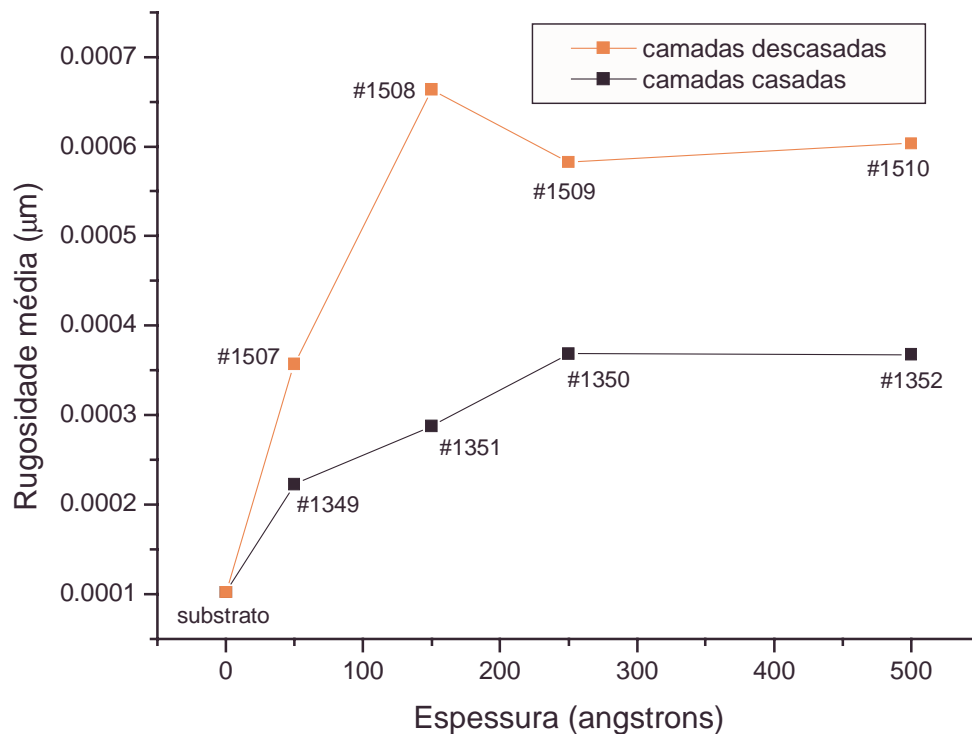
Apresentamos aqui, cinco das nove topografias obtidas pela técnica de microscopia de força atômica, trata-se dos casos chamados de “mais extremos”, ou seja, o substrato, as duas amostras com camadas mais finas (50 Å) e as amostras com camadas mais espessas (500 Å).



**Figura 41:** Topografias obtidas através de AFM em um substrato de GaAs e nas amostras 1349, 1352, 1507 e 1510.

A informação obtida com esta técnica é a rugosidade média na superfície da camada de GaInP das amostras utilizadas neste trabalho. Na figura 42 mostra-se o comportamento da rugosidade em função da espessura da camada de GaInP para os dois conjuntos de amostras. Ambos os conjuntos exibem uma saturação no valor da

rugosidade média para espessuras menores que 250 Å. Nossa referência é o valor da rugosidade na superfície de um cristal de GaAs (comercial) usado como substrato em epitaxias com o sistema CBE.



**Figura 42:** Comportamento da rugosidade média em função da espessura das camadas de GaInP.

Nota-se também que o conjunto de amostras com parâmetros de rede das camadas ajustadas aos do substrato, apresenta um valor de rugosidade média menor que o apresentado pelo conjunto de amostras com parâmetros descasados. A formação de defeitos (deslocações) durante o crescimento, quando tentou-se produzir uma condição propícia ao descasamento dos parâmetros de rede, é a causa mais provável para o aumento do valor da rugosidade média na superfície das amostras 1507, 1508, 1509 e 1510. O relaxamento dessas redes fez com que defeitos viessem a surgir em maior quantidade e a formação de uma rede com diferente morfologia da rede do substrato veio a ocorrer, como era esperado.

## 5. CONCLUSÕES

Através das simulações de curvas de rocking, foi possível identificar a formação de uma camada buffer tensionada, com parâmetro de rede ligeiramente menor que o parâmetro de rede do GaAs ideal (5,6534 Å). Verificou-se também, através das simulações, que em alguns casos, há uma camada de GaAsP, com espessura de aproximadamente 13 a 20 Å, com grande concentração de P, que se formou na interface entre a camada de GaInP e a camada buffer. Essa camada interfacial é que foi responsável pela tensão nas camadas buffer de GaAs. A tensão foi estimada via diminuição do parâmetro de rede, obtido através da separação angular entre os picos da buffer e do substrato.

As espessuras das camadas foram simuladas a partir dos resultados experimentais obtidos por RC (simétricas) e os valores obtidos correspondem, aproximadamente aos valores das taxas de crescimento fixadas para os seus respectivos crescimentos (tabela 1), indicando a boa resolução do sistema utilizado, bem como a confiável aplicabilidade do mesmo em camadas muito finas. Dessa forma, pode-se afirmar que as simulações de RC são fundamentais para uma boa caracterização de heteroestruturas semicondutoras, onde é possível com a utilização desse método, a determinação das estruturas das amostras, bem como as espessuras e composições das camadas que as compõem.

A utilização da RC assimétricas não se mostrou muito útil no estudo de camadas finas semicondutoras, ou seja, abaixo de 500 Å torna-se inviável o uso desta técnica, com a montagem que usamos no LDRX/UNICAMP. Além disso, os resultados obtidos por essa técnica na análise da amostra 1510, não apresentam boa resolução e portanto sem grande precisão, a confiabilidade torna-se discutível quando a espessura da estrutura analisada está em torno de 500 Å.

A DM mostrou-se de extrema utilidade na análise de camadas finas semicondutoras. Na verdade não há trabalhos com resultados experimentais de DM em camadas semicondutoras menores que 500 Å na literatura, isso foi feito através da investigação do feixe de superfície (caso BSD) da DM aliado a ocorrência das reflexões

híbridas, onde foi possível inclusive, a caracterização das camadas de GaAsP muito finas que se formam na interface GaInP/GaAsbuffer. Além disso, a determinação dos parâmetros de rede paralelos de camadas finas semicondutoras através da DM, se mostra mais precisa que a obtida através de medidas utilizando as reflexões simétricas e assimétricas. Não foi possível observar a ocorrência de DM nas amostras com camadas de GaInP de 50 Å, nem mesmo o surgimento de reflexões híbridas destas camadas quando a varredura Renninger foi feita sobre o substrato, devido talvez ao casamento entre as redes (camada/substrato). Porém, a DM se mostrou eficaz na observação de camadas ainda mais finas que estas, as camadas interfaciais de GaAsP, que possuem espessura no intervalo de 13 a 20 Å.

A técnica de microscopia de força atômica pode fornecer informação, no caso de heteroestruturas semicondutoras, sobre a tensão a que está sujeita a camada mais externa da estrutura, através do valor da rugosidade média na superfície, quando conjuntos com diferentes características de crescimento são analisados. O comportamento da curva *rugosidade versus espessura* é que fornece essa informação. Na verdade, o uso das técnicas RC (HRXRD) e DM (via caso BSD), se mostra neste trabalho como uma nova “sonda” para a caracterização de camadas epitaxiais finas, onde foi possível testar a sensibilidade das duas técnicas a camadas epitaxiais com espessuras e descasamentos entre parâmetros de rede muito pequenos.

Como perspectiva, fica a possibilidade de complementar este trabalho, com a realização de medidas de mapeamento do caso BSD (MBSD), em todas as amostras, inclusive naquelas que possuem camadas GaInP com espessuras de aproximadamente 50 Å ou menos, utilizando-se radiação síncrotron (LNLS). Este mapeamento visa a análise das estruturas no plano de crescimento, ou seja, obtenção dos valores da largura mosaico na direção paralela à superfície ( $\eta_\phi$ ).

## 6. BIBLIOGRAFIA

- 
- <sup>1</sup> C. R. Wie, J. C. Chen, H. M. Kim, P. L. Liu & Y. W. Choi; Appl. Phys. Lett, **55** (17), (1989).
- <sup>2</sup> M. A. G. Halliwell & M. H. Lyons; J. Crystal Growth, **68** (1984).
- <sup>3</sup> R. Bhat, M. A. Koza, M. J. S. P. Brasil, R. E. Nahory, C. J. Palmstrom, B. J. Wilkens; J. Cryst. Growth, 124 (1992).
- <sup>4</sup> T. Nittono & F. Hyuga; J. Appl. Phys, **81** (6), (1997).
- <sup>5</sup> M. Sacilotti, L. Horiuchi, J. Decobert, M. J. Brasil, L. P. Cardoso, P. Ossart & J. D. Ganière, J. Appl. Phys. **71** (1), 179 (1992).
- <sup>6</sup> C. R. Wie, J. Appl. Phys. **66** (2), 985 (1989).
- <sup>7</sup> W. J. Bartels & W. Nijman, J. Cryst. Growth. **44**, 518 (1978).
- <sup>8</sup> C. R. Wie, T. A. Tombrello & T. Vreeland Jr., J. Appl. Phys. **59** (11), 4083 (1986).
- <sup>9</sup> A. Pesek., P. Kastler, L. Palmetshofer, F. Hauzenberger, P. Juza, W. Faschinger & K. Lishcka, J. Phys. D: Appl. Phys. **26**, A177 (1993).
- <sup>11</sup> M. A. Hayashi, C. Campos, L. P. Cardoso, J. M. Sasaki & L. C. Kretly., Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico **19**, 49 (1995).
- <sup>12</sup> S. L. Chang, Appl. Phys. Lett., **34**, 239 (1979); **37**, 819 (1980).
- <sup>13</sup> M. Renninger, Z. Kristallogr. **106**, 141 (1937).
- <sup>14</sup> S. L. Chang, *Multiple Diffraction of X-Rays in Crystals*, Springer Series Solid-State Science, Vol. 50, Springer-Verlag, Berlin (1984).
- <sup>15</sup> S. L. Morelhão, L. P. Cardoso, J. M. Sasaki & M. M. G. de Carvalho, J. Appl. Phys., **70** (5) (1991).
- <sup>16</sup> S. L. Morelhão & L. P. Cardoso, J. Appl. Phys., **73** (9) (1993).
- <sup>17</sup> M. A. Hayashi, L. H. Avanci, L. P. Cardoso, S. L. Morelhão, J. M. Sasaki, L. C. Kretly & S. L. Chang, Appl. Phys. Lett, **71** (18) (1997).
- <sup>18</sup> L. H. Avanci, M. A. Hayashi, L. P. Cardoso, S. L. Morelhão, F. Riesz, K. Rakennus, T. Hakkarainen, J. Crystal Growth, 188 (1998).
- <sup>19</sup> S. L. Morelhão & L. P. Cardoso, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 262 (1992).
- <sup>20</sup> E. Vanelle, Jap., 37, 15 (1998).
- <sup>21</sup> C. R. Wie, Mat. Science and Eng., R13 (1) (1994).

- 
- <sup>22</sup> T. Ryan, MRS Short Course C.23.
- <sup>23</sup> C. G., Phil. Mag., 27 (1914) 315, 675.
- <sup>24</sup> P. P. Ewald, Ann. Phys. (Leipzig), 54 (1917) 519.
- <sup>25</sup> J. A. Prins, Z. Phys., 63 (1930) 477.
- <sup>26</sup> S. Takagi, Acta Cryst., 15 (1962) 1311.
- <sup>27</sup> S. Takagi, J. Phys. Soc. Jpn., 26 (1969) 1239.
- <sup>28</sup> D. Taupin, Bull. Soc. Franc. Miner. Cryst., 87 (1964) 469.
- <sup>29</sup> P. F. Fewster, Appl. Surf. Science, **50** (1991).
- <sup>30</sup> B. K. Tanner, *X-Ray Diffraction Topography*, International Series in the Science of the Solid State, Vol. 10, Pergamon International Library (1976).
- <sup>31</sup> E. Wagner: Phys. Z. **21**, 94 (1923).
- <sup>32</sup> G. Mayer: Z. Kristallogr. **66**, 585 (1928).
- <sup>33</sup> B. S. Fraenkel: Appl. Phys. Lett. **41(3)**, 234 (1982).
- <sup>34</sup> S. L. Morelhão & L. P. Cardoso, J. Appl. Cryst. **29**, 446 (1996).
- <sup>35</sup> Z. G. Pinsker, Dynamical Scattering of X-Rays in Crystals, Springer Series Solid-State Science, vol. 3, Springer-Verlag, Berlin (1977).
- <sup>36</sup> S. L. Morelhão, L. H. Avanci, M. A. Hayashi, L. P. Cardoso & S. P. Collins; Appl. Phys. Lett. **73 (15)**, (1998).